

1921.

JUL 13 1921

No. 11.

GENERAL LIBRARY

JUL 13 1921

UNIV. OF MICH.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 65. Heft 3.

DER GANZEN REIHE 370. BANDES 3. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Im Jahre 1921 erscheinen Bd. 64, 65 und 66 à 8 Hefte. Preis von Bd. 65 M. 60.—.

Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.

Ausgegeben am 14. Juni 1921.

Inhalt.

	Seite
1. Rudolf Tomaschek. Über die Zinksulfidphosphore . . .	189
2. J. Gróh und G. v. Hevesy. Die Selbstdiffusion in festem Blei	216
3. A. Günther-Schulze. Die elektrolytische Ventilwirkung .	223
4. Gerhard C. Schmidt. Über Lumineszenz von festen Lösungen	247
5. R. Mecke. Über Zerstreuung und Beugung des Lichtes durch Nebel und Wolken	257
6. Heinrich Pauli. Zur Theorie der Messungen mittels un- gedämpfter elektrischer Schwingungen an zwei magnetisch gekoppelten Kreisen	274

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65.

1. *Über die Zinksulfidphosphore; von Rudolf Tomaschek.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Einer vollkommenen Beherrschung der Phosphoreszenzerscheinungen des Zinksulfids stellte sich bei den recht zahlreichen hierüber schon veröffentlichten Untersuchungen der Umstand entgegen, daß zu den Versuchen bisher fast ausschließlich käufliche Präparate verwendet wurden, über deren Zusammensetzung, Metallgehalt, Bereitungsweise u. a. man nur auf Vermutungen angewiesen war und die daher bei einiger Vorsicht wohl geeignet waren, die einzelnen Banden und ihre Eigenschaften erforschen zu lassen, wie dies von Hrn. Lenard¹⁾ getan worden ist, die jedoch zu einer exakten Bearbeitung des Gebietes, wie sie bei den Erdalkaliphosphoren mit Hilfe der von Lenard ausgearbeiteten Methoden erfolgt ist, nicht ausreichen. Ein Fortschritt ist hier nur möglich, wenn es gelingt, wohldefinierte Zinksulfidphosphore in gut wiederholbarer Weise leicht herzustellen.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, zunächst unter Verbesserung der früheren Methoden²⁾ einen einfachen, sicher wirksamen Weg zur Herstellung anzugeben. Danach konnte auch zuverlässig der Einfluß der einzelnen Präparationsfaktoren untersucht werden, wodurch die Darstellung gut definierter, auch für quantitative Untersuchungen brauchbarer Zinksulfid-

1) P. Lenard, „Über Lichtemission und deren Erregung“. Heidelberg. Akad. 1909, A, 3. S. 11; Ann. d. Phys. 31. S. 652. 1910; vgl. ferner namentlich „Über Ausleuchtung und Tilgung III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 56 ff.

2) T. Sidot, Compt. rend. 63. S. 188. 1866; A. Verneuil, Compt. rend. 107. S. 1101. 1888; Ch. Henry, Compt. rend. 115. S. 505. 1892; K. A. Hofmann und W. Ducca, Berlin. Berichte 37. S. 3407. 1904; Mc. Dougall, W. Stewart u. R. Wright, Journ. Chem. Soc. London 111. S. 663. 1917.

phosphore mit gewünschten reproduzierbaren Eigenschaften ermöglicht ist.

Daran anschließend wird die Untersuchung der dabei aufgefundenen Banden und ihrer Eigenschaften durchgeführt.

Ausgangsstoffe. — Frühere Untersuchungen, die den Einfluß verschiedener Schwermetalle auf die Phosphoreszenz des „Zinksulfides“ erforschen wollten, hatten durch die einander oft widersprechenden Ergebnisse genügend gezeigt, daß hier, wie es bei den Erdalkaliphosphoren längst nachgewiesen ist, eben die Schwermetallspuren das Ausschlaggebende für die Phosphoreszenz sind, und daß somit auch bei den Zinksulfidphosphoren ohne äußerste chemische Reinheit nichts Brauchbares zu finden ist.

Die Herstellung des für die vorliegenden Versuche benutzten Zinksulfids geschah auf folgende Weise:

Käufliches Zinksulfat wird in Wasser gelöst (1:10), mit etwas Salpetersäure¹⁾ versetzt und in der Wärme Schwefelwasserstoff²⁾ eingeleitet, bis eine gleichmäßige starke Trübung von Zinksulfid eingetreten ist. Die nach einiger Zeit filtrierte, vollkommen klare Lösung wird, mit etwas konz. Salpetersäure versetzt, einige Zeit im Sieden erhalten. Dann wird mit Ammoniak abgestumpft bis ein Niederschlag auszufallen beginnt. Dieser, meist schmutzig gefärbt, wird abfiltriert und das vollkommen klare Filtrat nach Zusatz von etwas Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion mit 2 Volt und ungefähr 0,1 Weber³⁾ in der Wärme, gegebenenfalls unter Durchleiten von Luft, zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Die filtrierte Lösung wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt, bis sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder gelöst hat, dann genügende Zeit stehen gelassen und filtriert. In das erwärmte Filtrat wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das nach einiger Zeit heiß filtrierte Zinksulfid wird solange mit heißem destillierten Wasser gewaschen, bis es trüb durch das Filter zu gehen beginnt. Nach dem Trocknen bildet es ein rein weißes, staubiges Pulver. Es zeigt bei Luftabschluß geglüht keine sichtbare Phosphoreszenz und wurde für die folgenden Versuche fast ausschließ-

1) Da Chloride auf die Phosphoreszenz einen großen Einfluß haben, vermeide man den Zusatz von Salzsäure.

2) Erzeugt aus Schwefeleisen und Salzsäure und in üblicher Weise gereinigt und filtriert. Besonders empfehlenswert ist wohl der neuerdings von E. Tiede und A. Schleede (Berlin. Berichte 53. S. 1723. 1920) gegebene synthetische Weg.

3) 1 Weber = 1 Amp.; vgl. P. Lenard, Heidelberg. Akad. 1917, A, 7, S. 12; Elektrotechn. Ztschr. 1919, Heft 10.

lich benutzt. — Für Material zu größeren Versuchen kann die Elektrolyse fortgelassen werden, doch zeigt das auf letztere Weise erhaltene Zinksulfid, auf Phosphore verarbeitet, eine, wenn auch schwache, so doch merkbare Phosphoreszenz, vor allem von Kupfer.

Die anderen zur Verwendung kommenden Stoffe waren ebenfalls sorgfältig, meist auch elektrolytisch gereinigt und durch Zusammenglühen mit Erdalkalisulfiden, deren Phosphoreszenz dann untersucht wurde, auf Reinheit geprüft.

Darstellungsmethode der Phosphore. — Von den bisher veröffentlichten Methoden zur Darstellung von „phosphoreszierendem Zinksulfid“ zeigte sich keine im Laboratorium weder mit geringen Mengen gut ausführbar, noch überhaupt für exakte Zwecke geeignet.¹⁾ Sublimationsmethoden, die man empfohlen findet, mußten ausscheiden, da die notwendige Dosierung der Zusatzstoffe bei diesen nicht möglich ist. Das Glühen im Tiegel andererseits, wie bei den Erdalkaliphosphoren²⁾, ließ sich zunächst trotz verschiedener Vorsichtsmaßregeln nicht ohne teilweise Oxydation durchführen, so daß keine gleichmäßigen Ergebnisse erhalten werden konnten.³⁾ Zum Ziele führte schließlich folgender Weg, der bei mehreren hundert Präparationsversuchen sehr gleichmäßige, stets reproduzierbare Resultate gegeben hat.

Das zu glühende Sulfid kommt in einen Porzellantiegel, der in einem unglasierten Rosetiegel steht. In den Zwischen-

1) Vor allem ließ sich feststellen, daß nur Darstellung bei hoher Temperatur, wie bei den Erdalkaliphosphoren, und nicht auf nassem Wege in Betracht kam. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei sehr lange dauerndem Zusammensein der wirksamen Bestandteile die zur Phosphoreszenzfähigkeit notwendigen Zentren durch Diffusion sich ausbilden können. Darauf deutet auch eine von Hrn. Professor C. Bosch (Ludwigshafen) gemachte, uns gütigst zur Verfügung gestellte Beobachtung. Die Zinkbestandteile eines der schwefelwasserstoffhaltigen Luft durch lange Zeit ausgesetzten Gebäudes (Dachrinnen usw.) zeigten während der Nacht nach hellem Tage ein merkliches Phosphoreszieren, welches auch photographisch mit großer Deutlichkeit festgehalten werden konnte.

2) In dieser Weise hatte bereits Hr. W. Hauser die erfolgreiche Präparation von ZnS-Phosphoren unternommen (Dissert. Heidelberg. 1913, S. 9), ohne daß jedoch die Versuche fortgesetzt wurden.

3) Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß gleich den Erdalkalioxydphosphoren (J. Hirsch, Dissert. Heidelberg 1912; F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 264. 1920) auch Zinkoxydphosphore von besonderen Eigenschaften existieren.

raum werden einige Stücken reinsten Schwefels gegeben. Beide Tiegel stehen ihrerseits in einem Salamandergraphittiegel.¹⁾ (Vgl. Fig. 1.) Alle sind mit gut passenden Tonplatten bedeckt.

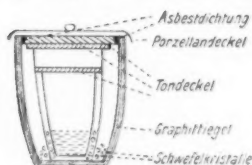


Fig. 1.

Die Rinne zwischen äußerstem Tiegel und Tonplatte wird mit Asbestschnur gedichtet. Beim Glühen im Hempel- oder Merckschen Kohlewiderstandsofen ist der Tiegel mit einem Porzellandeckel bedeckt. Der Tiegel wird nach der entsprechenden Zeit noch glühend aus dem Ofen genommen, der oberste Porzellandeckel entfernt, ein Stückchen Schwefel auf die Tonplatte geschüttet und mit einem kalten Porzellandeckel bedeckt. Man läßt nun ruhig erkalten. So wurde Oxydation mit genügender Sicherheit vermieden.

Verhalten des reinen Zinksulfids. — Die Phosphoreszenz bei den Erdalkalisulfiden hängt wie Klatt und Lenard gezeigt haben²⁾, von der Anwesenheit von Schwermetallen und eines Schmelzmittels ab.³⁾

Es war zunächst von Interesse, festzustellen, ob auch zum Nachleuchten des Zinksulfids die Anwesenheit von Schwermetall notwendig ist, da ja das Zink selbst (z. B. in Strontiumsulfid) gleich einem Schwermetall zu wirken vermag. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Reinheit der Ausgangsstoffe die Phosphoreszenz, genau so wie es bei den Erdalkaliphosphoren festgestellt wurde, bis zur Unmerklichkeit abnimmt. Setzt man zu einem solchen reinen Präparat, welches nach Belichten nur mehr ein fahles, kaum wahrnehmbares Leuchten aussendet, vor dem Glühen nur 0,000006 g Kupfer, so erhält man prachtvolle Phosphoreszenz, wodurch die Notwendigkeit der Anwesenheit von Schwermetall erwiesen ist.

Schmelzzusätze. — Auch beim Zinksulfid sind ebenso wie

1) Zu beziehen durch die Fa. Desaga, Heidelberg.

2) Wied. Annalen 38. S. 90. 1889 und namentlich Ann. d. Phys. 15. S. 225. 1904.

3) Dies ist selbst in Arbeiten neuesten Datums (Mc. Dougall a. a. O.) übersehen worden, so daß letztere Arbeiten, eines einheitlichen und schon gesicherten Standpunktes entbehrend, nicht den heutigen Kenntnissen entsprechen.

bei den Erdalkaliphosphoren zur Erzielung guter Intensitäten schmelzbare Zusätze notwendig.^{1, 2)} Im allgemeinen zeigen sich hier auch alle bei den Erdalkalisulfiden erprobten Salze ebenfalls wirksam, doch liegen auch grundsätzliche Unterschiede vor. Vor allem ist der schon früh bemerkte³⁾, ganz deutlich günstig wirkende Einfluß der Chloride⁴⁾ hervorzuheben, und die im Gegensatz zu den bei den Erdalkalisulfiden gemachten Erfahrungen nur schlechte Wirkung der Sulfate und sonstigen sauerstoffhaltigen Salze. Außerdem zeigte die Variation des Schmelzmittels in keinem Falle eine deutliche Beeinflussung des Erscheinens einzelner Banden, wie dies sonst oft scharf hervortritt.

Kristallform und optische Eigenschaften. — Die auf oben beschriebene Weise erhaltenen Phosphore sind sämtlich mehr oder minder kristallinisch, auch wenn sie nur kurz oder bei tiefer Temperatur geglüht sind. Es ist jedoch bemerkenswert, daß regelmäßige, ausgebildete Kristalle (soweit sie nicht sublimiert waren, und auch dann nicht mit Sicherheit an phosphoreszierenden Teilen) niemals beobachtet werden konnten. An sublimierten Präparaten finden sich besser ausgebildete Kristalle, ohne daß sich jedoch dieselben durch besondere Phosphoreszenzfähigkeit auszeichneten. Die einzelnen Körner unserer ohne Sublimation erhaltenen, in hohem Maße phosphoreszenzfähigen Präparate stellen unter dem Mikroskop meist eine traubenförmige, ganz unregelmäßige Anhäufung vor,

1) Daß der schmelzbare Zusatz durch direktes Schmelzen ersetzt werden kann, zeigten E. Tiede u. A. Schleede (a. a. O. S. 1725), welche durch Schmelzen von ZnS ohne Schmelzzusätze phosphoreszierende Produkte erhielten.

2) Ein Parallelismus zwischen Schmelzpunkt der angewendeten Salze oder Gemische und Wirkung auf die Intensität oder Dauer des Nachleuchtens ließ sich nicht eindeutig feststellen.

3) Vgl. dazu K. A. Hofmann u. W. Ducea a. a. O.

4) Man könnte sich den Einfluß der Chloride darauf beruhend vorstellen, daß infolge des hohen Dampfdruckes des sich bildenden Zinkchlorids dieses die Umlagerung der ZnS-Moleküle zur Zentrenbildung sehr erleichtert. Im Einklang mit diesen Anschauungen steht die von E. T. Allen u. J. L. Crenshaw (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 79. S. 134. 1913) gemachte Beobachtung, daß die Umwandlung von Wurtzit in Sphalerit durch die Gegenwart von Natriumchlorid wesentlich erleichtert wird.

wobei jedoch einzelne glänzende Flächen deutlich den Kristallcharakter erkennen lassen. Erwähnenswert ist, daß im Inneren der Kristalle manchmal Bläschen beobachtet werden konnten. Die Größe der Kristalle, abhängig von Glühdauer und Glüh-temperatur, schwankt zwischen 0,003 bis 0,1 mm.

So wie demnach kein Einfluß der Kristallausbildung überhaupt, so scheint auch kein Einfluß der Kristallform vorzuliegen.¹⁾ Reines Zinksulfid ist unterhalb 1020° C. in regulärer, oberhalb dieser Temperatur in hexagonaler Form beständig.²⁾ Es zeigen jedoch sowohl bei 700° C. als auch bei 1200° und höher hergestellte ZnCu- und ZnMn-Phosphore die gleiche Bande mit den gleichen Eigenschaften, obwohl, wie die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop lehrte, die bei tieferen Temperaturen hergestellten Phosphore tatsächlich sich als isotrop erwiesen, entsprechend der Zugehörigkeit zum regulären System, während die über ca. 950° dargestellten Phosphore sehr deutliche Doppelbrechung ergaben. Wir kommen daher zu dem Schlusse, daß die Kristallstruktur im wesentlichen nichts zu tun habe mit der Phosphoreszenzfähigkeit, was allerdings schon durch die völlig amorphe Beschaffenheit der so überaus wirksamen Erdalkaliphosphore nahegelegt wird. Es ist möglich, daß die an gut phosphoreszenzfähigem Zinksulfid stets beobachtete nur mangelhafte Kristallausbildung³⁾ durch eine Störung der richtenden Kristallkräfte von seiten der Phosphoreszenzzentren bedingt ist; denn es ist anzunehmen, daß die Zentren langer Dauer auch hier, wie bei den Erdalkaliphosphoren, große Atomkomplexe sind.⁴⁾

1) Zum selben Resultat kommen E. Tiede u. A. Schleede (a. a. O.), welche ebenfalls keine Parallelität zwischen Kristallform und Phosphoreszenzfähigkeit feststellen können.

2) E. T. Allen u. J. L. Crenshaw, a. a. O.

3) Daß umgekehrt sehr gute Kristallausbildung die Phosphoreszenzfähigkeit zerstören kann, wird durch die Beobachtung von Tiede und Schleede (a. a. O.) nahe gelegt, welche an gut ausgebildeten sublimierten Wurtzitkristallen keine Phosphoreszenz beobachten konnten.

4) Es sei hier auch auf den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit hingewiesen, indem rasche Abkühlung, welche ja das Zustandekommen größerer Kristalle hindert, für die Phosphoreszenzfähigkeit günstig wirkt, wobei durch die rasche Abkühlung allerdings vielleicht auch eine gewisse Übersättigung erreicht wird.

Die *Eigenfarbe* der Phosphore ist bei geringem Metallgehalt weiß bis gelblichweiß¹⁾, bei größerem Metallgehalt werden sie gefärbt und zwar offenbar nach der Farbe des betreffenden Schwermetallsulfides. ZnSCu wird bei einem Zusatz von mehr als 0,0005 g Cu pro 1 g ZnS grau; ZnSMn bei mehr als 0,009 g pro 1 g ZnS prachtvoll rotgelb. Bemerkenswert ist ZnS mit Ni-Zusatz, das bereits bei sehr geringem Metallzusatz eine intensive gelbe Eigenfarbe aufweist.

Die härteren der ZnS-Phosphore sind fast durchweg tribolumineszent. Die Farbe der Tribolumineszenz entspricht den Banden, die auch im Nachleuchten auftreten und zwar hauptsächlich denen, die auch bei Behandlung mit Kathodenstrahlen oder im Phosphoroskop erscheinen, wie sich bei den hier untersuchten Phosphoren zeigte.²⁾ Neben der schon bekannten sehr starken gelben Tribolumineszenz der ZnMn -Phosphore, zeigte ZnCu eine schwach grünliche Lumineszenz, während ZnPb , ZnAg und ZnUr in gelber Farbe beim Zerdücken aufleuchteten.

Daß ZnCu sich am Lichte bei genügender Intensität desselben schwärzt, ist bereits früher beobachtet worden.³⁾ Dasselbe konnte auch bei ZnMn festgestellt werden. Die Schwärzung geht im Dunkeln im Laufe einiger Stunden wieder zurück.⁴⁾

Druckfarben. — Die verschiedenen Phosphore zeigten, soweit untersucht, durchweg die bereits früher beobachtete⁵⁾ schokoladenbraune Verfärbung durch Druck, auch war die

1) Bei Zusatz von Sulfaten und ähnlichen Salzen treten manchmal Grau- oder Braunfärbungen auf.

2) Man kann daher nach Lenard wohl mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das ultraviolette Licht der beim Zerbrennen der Kristalle jedenfalls auftretenden elektrischen Entladungen in den luftverdünnten Spalten die Ursache der sogenannten Tribolumineszenz.

3) P. Lenard, „Über Lichtsummen bei Phosphoren“. Heidelberg. Akad. 1912, A, 5. S. 19; ferner: W. Hausser, Dissert. Heidelberg 1913. S. 9.

4) Vielleicht besteht hier ein Zusammenhang mit den von B. Gudden und R. Pohl (Z. f. Phys. 2. S. 368. 1920) beobachteten Umlagerungserscheinungen an bestrahlten Sulfiden.

5) P. Lenard, „Über die druckzerstörten Erdalkaliphosphore“. Elster u. Geitel-Festschrift. S. 669. 1915.

Phosphoreszenzfähigkeit dadurch bedeutend vermindert.¹⁾ Untersucht wurden ZnCu, ZnMn, ZnPb, ZnNi.

Phosphoreszenz verschiedener Schwermetalle im Zinksulfid. — Mit Ausnahme der bereits seit längerer Zeit bekannten sehr ausgeprägten Phosphoreszenzen des Cu und Mn²⁾ sind bisher über die Wirksamkeit der anderen Schwermetalle nur widersprechende bzw. andeutende Angaben erhalten worden.

Aus der Literatur geht mit hinreichender Deutlichkeit hervor, daß es sich auch bei den mit anderen Metallen präparierten Zinksulfidphosphoren wohl immer in der Hauptsache um Zinkkupferphosphore handelte, was seinen Grund in der nicht genug weit getriebenen Reinheit der Präparation hat.³⁾

Durch die Anwendung der möglichst weitgehend gereinigten Ausgangsstoffe, welche die Störung durch Kupfer, was bisher die tatsächlichen Verhältnisse verschleierte, in genügender Weise ausschloß, war die Möglichkeit gegeben, in einwandfreier Weise die Phosphoreszenz der einzelnen Schwermetalle im Zinksulfid zu erforschen.

Es wurden außer Cu und Mn noch Bi, Ag, Pb, Ur, Ni und Co untersucht. Es ergab sich auch tatsächlich eine Reihe neuer, bisher unbekannter Phosphoreszenzerscheinungen, welche jedoch die Eigentümlichkeit zeigen, fast durchweg recht tiefe Temperaturlagen zu besitzen, so daß nur Beobachtungen bei tiefen Temperaturen oder mit Kathodenstrahlen über ihre Existenz und Eigenschaften Auskunft geben können. Wenn auch die Lichtsumme dieser neuen Phosphore nicht an die guter ZnCu- oder ZnMn-Phosphore heranreicht⁴⁾, so zeigen

1) Vgl. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 12. S. 439. 1903.

2) z. B. DRP. 163 648. 1904; H. Grüne, Berl. Ber. 37. S. 3076. 1904.

3) Dies gilt auch von einer Arbeit neueren Datums (Mc. Dougall, a. a. O.) in der der Einfluß der einzelnen Schwermetalle untersucht wird; wie jedoch aus den dort angegebenen Präparationsbeschreibungen hervorgeht, mußte das zu den Versuchen verwendete ZnS ungewollt die doppelte Menge des im Ausgangsmaterial enthaltenen Kupfers (welche selbst bei sehr reinen käuflichen Salzen im Phosphoreszenzsinn noch recht beträchtlich ist) enthalten haben. Dies zeigen auch die Resultate, weshalb dieselben, trotz der großen darauf angewandten Mühe, größtenteils unbrauchbar sind.

4) Dies könnte wenigstens zum Teil mit den für Kältebanden zu erwartenden kleinen Ökonomiekoeffizienten (P. Lenard, „Ausleuchtung u. Tilgung IV“. Heidelb. Akad. 1918, A, 11. S. 38, Anm. 415) zusammenhängen.

doch fast alle bei der Temperatur der flüssigen Luft belichtet und dann erwärmt, ein oft prächtiges und charakteristisches Aufleuchten.

I. Die Zinksulfidkupferphosphore.

Es sind das die als „Sidotblende“, „Emanationspulver“ oder „phosphoreszierendes Zinksulfid“ schlechthin bezeichneten Phosphore; Untersuchungen der Banden und deren Eigenschaften wurden schon früher vorgenommen¹⁾ und die erhaltenen Resultate konnten im vorliegenden vertieft und erweitert werden.

A. Einfluß der Herstellung.

Es wurden bei der Herstellung vier Bedingungen verändert: die Konzentration des Schwermetalls, Glühtemperatur, Glühdauer und Schmelzmittel.

Die folgenden Angaben sind die Zusammenfassung aus Beobachtungen an 86 ZnCu-Phosphoren, wobei die Glühtemperatur von 700° bis 1300°, die Metallmenge von 0,000 006 bis 0,007 g Cu/g ZnS und die Glühdauer von 4 Minuten bis 3 Stunden variiert waren.

1. Es sei zunächst der Einfluß der Konzentration des Cu betrachtet.

a) Auf den *m*-Prozeß, der bei diesen Phosphoren sehr stark entwickelt und von großer Intensität zu sein pflegt, ist der Einfluß unverkennbar und zwar in demselben Sinne, wie dies bei den Erdalkaliphosphoren festgestellt ist.²⁾ Es ergibt sich bei steigendem Metallgehalt (konstante andere Bedingungen vorausgesetzt) eine Zunahme des *m*-Prozesses, gemäß der Bildung immer kleinerer Zentren. Beim Überschreiten eines gewissen Metallgehaltes sinkt dann die Intensität wieder, wohl weil das neu hinzukommende Cu nicht mehr zur Bildung neuer Zentren verwendet werden kann und die eintretende Graufärbung die Intensität des erregenden Lichtes schwächt.³⁾ Die Maxima des *m*-Leuchtens treten bei etwa 0,0002 g Cu/g ZnS auf.

1) Eine kritische Sichtung und Zusammenstellung der darauf bezüglichen früheren Literatur siehe bei P. Lenard, „Ausleuchtung u. Tilgung III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 56 ff.

2) J. Hirsch, Dissertat. Heidelberg 1912. S. 41.

3) Auf die Zentren längerer Dauer ist diese Graufärbung von geringerem Einfluß, weil selbst bei geringer, aber lange einwirkender In-

b) Der Einfluß auf den *d*-Prozeß ist weniger stark ausgeprägt, da auch die anderen Faktoren, wie Glühtemperatur und Glühdauer eine wesentliche Rolle spielen. Es zeigt sich, daß mit steigender Konzentration die Dauer des Nachleuchtens geringer wird, entsprechend dem bei den Erdalkaliphosphoren gewonnenen Ergebnis, daß das langdauernde Nachleuchten den großen Zentren entspricht, also solchen, welche eine große Zahl von Sulfidmolekülen auf ein Atom Cu enthalten.¹⁾

c) Der *u*-Prozeß nimmt bei steigender Konzentration an Intensität ab, jedoch ist auch hier das Verhalten bei den übrigen Phosphoren durch die anderen Einflüsse kompliziert.

d) Ein eindeutiger Einfluß auf die Emissionsfarbe, d. i. das Auftreten einzelner Banden ist nicht feststellbar; es zeigen sowohl bei 750° als auch bei 900° präparierte Phosphore mit einem im Verhältnis von 1:500 variierten Metallgehalt durchweg grüne Emission des Dauerleuchtens.

2. Der Einfluß der *Glühtemperatur* ist recht deutlich verfolgbar. Der *m*-Prozeß zeigt mit steigender Glühtemperatur unter sonst konstanten äußeren Bedingungen eine deutliche Abnahme; die bei Temperaturen über 1100° hergestellten Phosphore zeigen nur selten merkliches *m*-Leuchten. Auch der *d*-Prozeß wird stark beeinflusst: 750° genügen noch nicht, um einigermaßen dauernde Phosphore zu erhalten, bei 950° bis 1000° liegt das Optimum zur Herstellung rein grün leuchtender $ZnCu\alpha$ -Phosphore. Bei höheren Temperaturen tritt die α -Bande immer mehr zurück, während die β -Bande immer bessere Ausbildung zeigt. Bei höchsten Glühtemperaturen tritt außerdem noch eine rotgelbe Bande auf, deren Nachleuchten aber erst nach Belichten bei tiefen Temperaturen sichtbar wird.

3. *Längere Glühdauer* wirkt günstig auf die Ausbildung größerer Zentren. Im allgemeinen sind zur Erzielung ziemlich

intensität Aufspeicherung bis zu einem gewissen Grade stattfinden kann (vgl. P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. 1912, A, 12. S. 32, Anm.). Demgemäß zeigen auch Phosphore mit sehr hohem Metallgehalt, welche bereits fast schwarz gefärbt sind, zwar kein *m*-Leuchten, aber doch noch eine, namentlich bei tieferen Temperaturen ganz merklche Aufspeicherung.

1) P. Lenard u. W. Hausser, „Abkling. d. Phosphoreszenz“, Heidelberg. Akad. 1912, A, 12. S. 33; vgl. P. Lenard, „Über Ausleucht. u. Tilgung IV.“ Heidelberg. Akad. 1918, A, 11. S. 29.

dauernder Phosphore 30 Minuten hinreichend. Zur Erzielung von sehr langsam abklingenden Phosphoren wird die Glühdauer entsprechend länger gewählt. Bemerkenswert ist, daß bei sehr geringem Cu-Zusatz schon ein 4 Minuten langes Erhitzen des Gemisches auf 750° genügt, um deutlich phosphoreszierende Massen zu erzielen. Im allgemeinen liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei den Erdalkaliphosphoren.

4. Der Einfluß der *Schmelzzusätze* erweist sich dahingehend, daß nur bei Zusatz von Chloriden große Intensitäten des Nachleuchtens erhalten wurden, während alle anderen Zusätze nur sehr schwach leuchtende Phosphore lieferten, mit Ausnahme von CaF_2 , das gute Wirkung ergab. Als besonders wirksam erwiesen sich die Mischungen von CaF_2 (oder MgF_2) und NaCl oder KCl . Die Menge des Zusatzes belief sich im allgemeinen auf 0,01 bis 0,02 g auf 1 g ZnS . Eine Beeinflussung der Banden durch die Zusätze ist nicht zu erkennen.

Der hellste α -Phosphor hatte folgende Bereitungsweise: 0,0001 g Cu/g ZnS ; $\text{NaCl} + \text{MgF}_2$; 1000° ; 100 Minuten.

B. Die Banden und ihre Eigenschaften.

Die Mannigfaltigkeit der Phosphoreszenzerscheinungen der ZnCu -Phosphore läßt sich durch vier Banden erklären, welche auch schon früher an käuflichen ZnCu -Phosphoren nachgewiesen werden konnten.

Die grüne α -Bande ist Hauptbande bei gewöhnlicher Temperatur und bewirkt das grüne Nachleuchten. Sie scheint, ähnlich wie das bei CaMn , SrPb , SrMn und BaCu nachgewiesen ist, eine gewisse Veränderlichkeit der Emissionsfarbe zu zeigen, welche von tiefgrün bis gelblichgrün variieren kann, ohne daß eine Mitwirkung der γ -Bande einwandfrei sich nachweisen ließe. Die α -Bande tritt bei jedem ZnCu -Phosphor auf, bei sehr hoher Glüh-temperatur kann sie gegen die anderen Banden etwas zurücktreten.¹⁾

Die violette β -Bande bildet sich meist bei hoher Glüh-temperatur über 1100° aus; sie ist Kältebande und hat bei Zimmertemperatur meist nur ganz kurze Dauer. Außerdem tritt sie oft als helles Momentanleuchten auf und die be-

1) α ist auch die Bande, welche meist auftritt, wenn Cu in geringen Spuren als Verunreinigung zugegen ist.

treffenden Phosphore zeigen dann auch manchmal bei tieferer Temperatur die β -Bande von einiger Dauer.

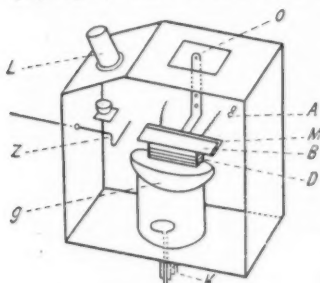
Die gelbe γ -Bande trat bei fast allen präparierten Phosphoren auf, jedoch bei Zimmertemperatur stets nur mit ganz kurzer Dauer und geringer Helligkeit.

Das Auftreten einer rotgelben δ -Bande bei ganz hochgeglühten Phosphoren konnte festgestellt werden. Sie ist durch ihre charakteristischen Temperatureigenschaften gekennzeichnet (vgl. weiter unten).

Spektrale Lage und Erregungsverteilung. — Zur Messung der Erregungsverteilungen wurde in derselben Weise vorgegangen, wie es von Hrn. F. Schmidt beschrieben ist (Al-

Wasserfunken).¹⁾ Zur Untersuchung bei tiefen Temperaturen, welche im vorliegenden wegen der tiefen Temperaturenlagen der meisten Banden eine große Rolle spielte, erwies sich der in Fig. 2 schematisch dargestellte Apparat sehr brauchbar.

Ein gut luftdicht verschließbarer Holzkasten trägt einen Tubus mit Quarzlinse *L*, welche das spektral zerlegte Licht auf der oberen Fläche eines geeignet geformten Aluminiumblockes, der sowohl gekühlt als auch erwärmt werden kann, abbildet, wo die Phosphore in Aluminiumtrögen exponiert



- B* = Aluminiumblock
L = Quarzlinse
V = Vakuumgefäß
M = Maßstab
D = Heizspirale
O = Beobachtungsöffnung
 mit Glasplatte
A = Glühlämpchen
Z = Zeiger

Fig. 2.

werden können. Gefäße mit Trockenmitteln verhindern hinreichend ein Beschlagen der gekühlten Gegenstände.

Die Resultate sind in Tab. I dargestellt.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus einer größeren Reihe von Beobachtungen. Hierbei wurden einige Eigentümlichkeiten beobachtet, die hier kurz mitgeteilt seien.

Zunächst konnten bei den Erregungsmaxima der α -Bande Schwankungen der Wellenlänge des Maximums der Intensität

¹⁾ F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63, S. 273, 1920.

Tabelle I.
ZnCu.

Bande	Emission $\mu\mu$	Erregungsmaxima				Bemerkungen
		d_1 $\mu\mu$	d_2 $\mu\mu$	d_3 $\mu\mu$	d_4 $\mu\mu$	
α	520	430	360 ^{*)}	300	(260)	(235) = d_5 konnte andeutungsweise beobachtet werden
β	437	365	—	(270)		
γ	570	ca. 470	(380)			
δ	600	(425)	370			

^{*)} Es konnte in mehreren Fällen außerdem ein Zwischenmaximum $\alpha d_1'$ bei (335) beobachtet werden.

bei verschiedenen Präparaten festgestellt werden; so schwankte z. B. der Wert für αd_1 bei verschiedenen Phosphoren zwischen 400 und 435 $\mu\mu$. Es lag nahe, dies nach den Beobachtungen von Hrn. F. Schmidt¹⁾ an Erdalkaliphosphoren auf Verschiedenheiten in der Dielektrizitätskonstante der betreffenden Präparate zurückzuführen, was sich auch als berechtigt erwies.²⁾ Ebenso konnte festgestellt werden, daß das Maximum der Intensität des Nachleuchtens mit fortschreitender Erregung nach längeren Wellen wanderte.^{3, 4)} Aus diesem Grunde wurde

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 713. 1921; vgl. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 661. 1910.

2) Nähere Mitteilungen über diese und die folgenden Erscheinungen sollen demnächst im Zusammenhang mit weiteren Ergebnissen gebracht werden.

3) Diese Wanderung erklärt auch die manchmal bei genügend langer und intensiver Belichtung auftretende Verwaschenheit der d -Maxima bei Phosphoren mit gutem Dauerleuchten, so daß manchmal die d_1 - und d_2 -Maxima fast zu einem einzigen zusammenfließen können. Doch zeigen sie sich, wenn man nur kurz belichtet, auch in diesem Falle deutlich getrennt. Falls auch dann noch Verwaschenheit auftritt (vgl. z. B. Zeitschr. f. Phys. 3. S. 101. 1920), was bei den obigen Phosphoren fast niemals auftrat, ist wohl Übereinanderlagerung zu verschiedenen Banden gehöriger Maxima anzunehmen, wofür, namentlich bei käuflichen Präparaten, wohl hauptsächlich Cu γ oder Mn α in Betracht kommen. Ein uns von einer Fabrik ausgezeichnet leuchtender Zinksulfidphosphore freundlichst zur Verfügung gestelltes „reines Zinksulfid“ zeigte im Vergleich zu unseren zusatzfreien Präparaten noch sehr erhebliche Phosphoreszenz, die sich fast über das ganze Spektrum erstreckte.

4) Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante durch Belichtung, wie sie B. Gudden u. R. Pohl zuerst beobachtet haben (Zeitschr. f. Phys. 1. S. 365. 1920), trat auch bei den hier untersuchten ZnCu α -Phosphoren auf, jedoch nicht an allen Präparaten.

vorläufig auf die Angabe absoluter Erregungsmaxima¹⁾ verzichtet. Die obigen Angaben beziehen sich auf eine mittlere Dielektrizitätskonstante von ungefähr 9; αd_1 und αd_2 treten meist gleich hell und gleich dauernd auf, klingen auch meist ziemlich gleich schnell an; αd_3 und αd_4 sind meist schwach und nicht immer auftretend und oft durch den Ultraviolettprozeß verdeckt. Sie sind aber beim Erhitzen des erregten Phosphors meist recht deutlich sichtbar. d_5 konnte stets nur in Andeutung beobachtet werden.

Das meist sehr helle *m*-Leuchten zeigt die bekannte breite Erregungsverteilung (vgl. Fig. 3).²⁾ Der Ultraviolettprozeß ist meist gut entwickelt, klingt aber ziemlich rasch ab. Fast nur *u*-Erregung ohne deutliche Maxima zeigte sich bei zwei Phosphoren mit hohem Metallgehalt. Ein Einfluß der Zusätze auf das Auftreten der einzelnen Erregungsmaxima konnte nicht festgestellt werden. Während die *d*-Maxima bei Chloridzusatz oft aus den oben angegebenen Gründen verwaschen erscheinen, treten sie bei Sulfat- oder Boratzusatz meist sehr scharf hervor. Die letzteren Phosphore zeigen auch ein unverhältnismäßig viel langsames Anklingen als chloridhaltige, was vielleicht auf Absorptionen im Füllmaterial deutet und wohl auch zum Teil die nur schwachen Phosphoreszenzen derselben erklärt.

Bei Erregung mit Hochfrequenzstrahlen zeigten sich keine neuen Erscheinungen. Es wurde eine Reihe von Phosphoren mit verschiedenen Eigenschaften, z. B. solche mit gutem *m*-Prozeß, aber nur schwachem *d*-Prozeß, ferner solche mit gutem *d*-Prozeß, ohne *m*-Prozeß untersucht und vollkommene Übereinstimmung mit Bestrahlung mit Licht von ziemlich geringer Intensität gefunden. Das Nachleuchten ist bei dieser Art der Erregung meist sehr lichtschwach. Die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen von ungefähr $\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit zeigte insofern Neues, als Banden, die eine ziemlich tiefe Temperaturlage haben, sehr hell zu sehr kurzdauerndem Leuchten ge-

1) P. Lenard, „Lichtemiss. u. deren Erregung“, Heidelberg. Akad. 1909, A, 3, S. 8; Ann. d. Phys. 31. S. 661. 1910.

2) Über $\text{ZnCu}\alpha\text{-m}$ vgl. P. Lenard, „Ausleuchtung u. Tilg. III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 29. Ann. 206.

bracht werden konnten.¹⁾ Auch konnte deutlich das langsamere Anklingen der Dauerbanden beobachtet werden.

*Temperatureigenschaften.*²⁾ Grüne Bande (α): geht bei $+210^\circ$ in den oberen Momentanzustand über, beginnt bei $+150^\circ$ längeres Dauerleuchten zu zeigen, welches bei $+20^\circ$ schon recht bleibend und hell ist. Bei ungefähr -40° scheint ein Minimum des Nachleuchtens vorzuliegen.³⁾ Bei -80° liegt das Gebiet dauerndsten und hellsten Nachleuchtens, welches bei -170° zwar schon etwas geschwächt, aber immer noch dauernd und hell ist.

Violette Bande (β): befindet sich bei gewöhnlicher Temperatur bereits im Übergang in den oberen Momentanzustand und zeigt demgemäß nur geringes und kurzes Nachleuchten. Das Optimum liegt bei -60° . Gegen -100° nimmt die Dauer schon merklich ab und die Bande ist bei -170° bereits im unteren Momentanzustand.

Gelbe Bande (γ): zeigt schon bei -180° große Dauer und behält diese bei höheren Temperaturen schon etwas abnehmend bis ungefähr $+130^\circ$. Der obere Momentanzustand wird bei $+200^\circ$ erreicht. Wenn die Bande nur als Beimengung auftritt, scheint sie bei -70° ein Gebiet größter Helligkeit zu haben.

Rotgelbe Bande (δ): ist bei $+20^\circ$ nur im Momentanleuchten beobachtbar. Ihr Dauerzustand beginnt auffallend scharf bei -60° und erreicht das Maximum bei -100° . Das Nachleuchten bei -170° ist bereits sehr schwach.⁴⁾

1) Vgl. hierzu P. Lenard, Heidelberg. Akad. 1912, A, 5. S. 26. Bemerkenswert ist, daß bei den ZnS-Phosphoren bei Erregung mit Kathodenstrahlen die bei den Erdalkaliphosphoren beobachtete schwache Erhellung des ganzen Spektrums — neben überwiegendem Leuchten der Bande — meist nicht auftrat, sondern die Banden meist recht scharf und rein im Spektroskop zu sehen waren.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 666. 1904.

3) Ähnliches ist bei SrSPb und besonders CaSNi beobachtet; P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O. S. 439 u. 454; Über die gegenseitige Beeinflussung von Banden, welche hier offenbar vorliegt, siehe P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilg. III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 42 und „Lichtabsorption“. Heidelberg. Akad. 1914, A, 13. S. 61.

4) Über die Ausleuchtung und Tilgung bei den ZnSCu-Banden vgl. P. Lenard, „Über Ausleucht. u. Tilg. III“. Heidelb. Akad. 1918, A, 8. S. 46 ff.

II. Zinksulfidmanganphosphore.

Diese zeigen bei Zimmertemperatur ein den Zinkkupferphosphoren in keiner Weise nachstehendes, mitunter äußerst helles gelbrotes Nachleuchten, das bei geeigneter Darstellung große Dauer erreichen kann und die Erdalkalimanganphosphoreszenz übertrifft.

A. Einfluß der Herstellung.

Tab. II gibt eine Auswahl aus den dargestellten Phosphoren.¹⁾

1. Der Einfluß der *Konzentration* des Mn tritt bei diesen Phosphoren in sehr prägnanter Weise in Erscheinung, was damit zusammenhängt, daß die Konzentration des Mn, die zur Erzielung merklich heller Phosphoreszenz notwendig ist, bedeutend höher liegt als bei Kupfer. Während bei ZnCu schon 0,000006 g Cu in 1 g ZnS gute Intensität des Nachleuchtens erzeugten, sind bei Mn 0,00003 g Mn/g ZnS noch ganz unwirksam. Der Konzentrationseinfluß läßt sich sehr deutlich an folgenden Reihen verfolgen:

I. ca. 750°: 1—3—6—10—13—19—23—27;

II. ca. 900°: 2—4—8—11—16—20—24—28;

III. ca. 1100°: 5—9—17—21—25—29—31;

IV. ca. 1300°: 18—22—30—32.

Die Intensität des *m*-Leuchtens zeigt mit steigender Konzentration zuerst ein Ansteigen; das Maximum ist in den einzelnen Reihen bei 13, 20, 29, 30 erreicht. Bei weiterer Steigerung des Mn-Gehaltes fällt die Intensität des *m*-Leuchtens stetig und ist bei den höchsten untersuchten Konzentrationen kaum noch wahrnehmbar. Die Farbe des *m*-Leuchtens ent-

1) Bemerkungen zu Tabelle II: Bei jedem Präparat sind die Eigenschaften seines Momentan- (*m*-) und Dauer- (*d*-) Prozesses (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 645. 1910) angegeben. Als dauernd (= *d*) ist ein Nachleuchten bezeichnet, welches noch nach einer Minute in annähernd gleicher Helligkeit anhält, als ziemlich dauernd (= *z*), wenn der Abfall nach einigen Minuten vollendet ist, als kurz (= *k*) ein Nachleuchten, das innerhalb der ersten halben Minute in der Hauptsache bereits abgeklungen ist. Die Intensitätsbezeichnung des Nachleuchtens entspricht der bei P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 230 (1904) verwendeten Skala in acht aufsteigenden Stufen. Die Intensitätsangaben für den *m*-Prozeß sind damit nicht vergleichbar.

Tabelle II.

ZnSMn.

Zahl	g Mn auf 1 g Zn	Tem- pera- tur ° C.	Dauer Min.	m- Pro- zeß		d-Prozeß		Bemerkungen
				Int.	Int.	Int.	Dauer	
1	0,00003	700	20	0	(1)	k		Als Schmelzmittel diente durchwegs $\text{CaF}_2 + \text{KCl}$
2	0,00003	900	30	0	(1)	d		
3	0,0003	750	20	0	2	k		
4	0,0003	900	30	0	3	z		
5	0,0003	1100	30	0	1	z		zeigt nur d_2
6	0,0005	700	25	0	1	m		
7	0,0005	750	30	(1)	3	k		
8	0,0005	950	30	0	4	z d		
9	0,0005	1100	30	0	1	d		
10	0,001	700	20	1	1	m		
11	0,001	900	30	0	5	d		
12	0,001	900	15	(1)	3	k		
13	0,002	750	30	2	3	z		Andeutung eines d_0 -Maxi- mums bei $(450) \mu\mu$ d_1 gut entwickelt sehr guter α -Prozeß
14	0,002	900	12	2	5	z		
15	0,002	900	25	2	6	z d		
16	0,002	900	50	2	7	d		
17	0,002	1100	30	2	7	d		sehr dauernder und äußerst heller Phosphor Nr. 17 bis 25 zeigen sehr deutlich die Wanderung von d_2 mit Belichtung
18	0,002	1300	30	2	8	d		
19	0,004	750	30	2	3	z d		
20	0,004	900	30	4	7	d		
21	0,004	1100	30	3	7	d		sehr scharfe d-Maxima Andeutung eines d_c -Max. bei $(450) \mu\mu$
22	0,004	1300	30	2	7	z d		
23	0,009	750	30	0	2	z		
24	0,009	900	30	3	7	z d		
25	0,009	1100	30	3	7	d		
26	0,009	1450	30	0	4	d		
27	0,017	750	30	0	0	—		
28	0,017	900	30	2	5	z d		
29	0,017	1100	30	4	6	z d		
30	0,017	1300	30	3	4	z		
31	0,069	1100	30	0	1	k		
32	0,069	1800	30	0	1	k		

spricht meist der α -Bande; einigemal konnte auch sehr helles blaues m -Leuchten beobachtet werden.

Auch der Einfluß auf das Dauerleuchten läßt sich gut verfolgen. Zunächst zeigt sich ein Ansteigen der Intensität bis zu 19, 16, 17, 18; von da an findet stetiger Abfall statt. Die Phosphore 27, 28, 31, 32 zeigen trotz des hohen Zusatzes von ca. 2% bzw. 7% Mn noch immer deutlich wahrnehmbare Phosphoreszenz. Das Absorptionsspektrum dieser letzteren

sehr lebhaft gefärbten Phosphore weist bemerkenswerte Besonderheiten auf. Das Emissionslicht der Bande wird zwar leicht durchgelassen, das erregende Licht wird jedoch stark absorbiert, am Rande (bei $440\ \mu\mu$) des von uns als d_1 bezeichneten Erregungsmaximums (vgl. S. 209) setzt starke Absorption ein. Ferner zeigen sich zwei starke Absorptionsstreifen bei 497 und $463\ \mu\mu$, die insofern auffallend sind, als sie eine gesetzmäßige Fortsetzung der ultravioletten Erregungsmaxima zu bilden scheinen.¹⁾ Es konnte jedoch an diesen Stellen bei Erregung mit spektral zerlegtem Licht keine deutlichen Erregungsmaxima²⁾ beobachtet werden³⁾, so daß die Absorption an diesen Stellen⁴⁾ nicht bis zum Leuchten zu führen scheint.⁵⁾

2. Die *Glühtemperatur* verschiebt auch hier mit steigender Höhe die gute Entwicklung des *m*-Prozesses nach höheren Konzentrationen. 750° scheint auch bei den angewandten Glühdauern für die Ausbildung der *m*-Zentren zu wenig. Der Einfluß auf den *d*-Prozeß ist hier besser verfolgbar als bei ZnCu. Zur Herstellung entsprechender ZnMn-Phosphore sind höhere

1) Der Typus dieser Absorptionskurve hat Ähnlichkeit mit den von Lenard über die erregende Absorption gegebenen; „Über Ausleucht. u. Tilg. III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 51; vgl. ferner P. Lenard, „Über Lichtabsorption“. Heidelberg. Akad. 1914, A, 13. S. 28.

2) Hindernd ist hier namentlich die geringe Dispersion. Andeutungen eines Maximums bei ungefähr $450\text{--}460\ \mu\mu$ zeigten sich bei den Phosphoren 14 und 29 der Tab. II.

3) Schon d_1 ($= 420\ \mu\mu$) klingt meist sehr schwer an. Vgl. S. 209. Sollten jedoch die Absorptionsstellen des obigen Spektrums als Absorption im Füllmaterial gedeutet werden (wozu einige Berechtigung vorliegt, insofern als das Absorptionsspektrum der fleischfarbenen, ungeglühten MnS, wenn auch nicht dasselbe, so doch ein ähnliches ist), so ließe sich das nur langsame Anklingen von d_1 als durch die starke Absorption des Füllmaterials in dieser Spektralgegend veranlaßt betrachten.

4) In derselben Weise geglühtes reines MnS ergab nicht die bei den oben erwähnten Phosphoren auftretende rotgelbe Färbung, sondern wandelte sich beim Glühen in die tiefgrüne Modifikation um.

5) Dies könnte man sich darauf beruhend vorstellen, daß das Lichtquant in dieser Spektralgegend nicht auch noch zur Leistung der Austrittsarbeit hinreicht. Vgl. P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilg. IV“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 11. S. 36.

Temperaturen erforderlich als bei ZnCu .¹⁾ Ähnliches ist auch bei den Erdalkaliphosphoren beobachtet.²⁾

Folgende Reihen zeigen diese Einflüsse:

I. 13–16–17–18; II. 19–20–21–22; III. 23–24–25–26.

Namentlich Reihe I, welche die hellsten bei den betreffenden Temperaturen erzielbaren Phosphore enthält, zeigt das deutliche Ansteigen bis zu dem sehr hellen 18. In Reihe II und III sind 21 und 25 die hellsten. Es liegt somit das Optimum der Ausbildung der $\text{ZnMn}\alpha$ -Bande bei 1100° . Daß selbst bei ca. 1450° noch die α -Bande auftritt, zeigt Phosphor 26, der fast ganz geschmolzen und außen dunkel gefärbt, in seinem Inneren deutliches α -Nachleuchten besaß.

3. Über den Einfluß der *Glühdauer* gibt die Reihe 14–15–16 Aufschluß. 12 Minuten ergeben fast dieselbe Intensität wie 25 Minuten. 50 Minuten langes Erhitzen gibt etwas hellere und dauerndere Phosphore. Im vorliegenden wurde fast immer mit 30 Minuten gearbeitet.

4. Der Einfluß der *Schmelzzusätze* wurde eingehend untersucht. Die Resultate sind in Tab. III zusammengefaßt und beziehen sich auf eine konstante Konzentration von 0,002 g Mn/g ZnS , 900° und 25 Minuten. Nur die α -Bande konnte gut hervorgebracht werden; für β und γ fand sich kein gut bevorzugender Zusatz.³⁾

Betreffs der Sauerstoffsalze zeigte sich folgendes: Einfache Zusätze von Alkalisalzen geben nur schwache Phosphoreszenz; auch aus Alkalisalzen gemischte Zusätze verbessern dies nicht erheblich; mit Erdalkalisalzen gemischt wird das Nachleuchten besser. Chloride aber wirken auch hier auffallend günstig. Selbst einfache Chloride geben gute Phosphoreszenz; noch bessere Wirkungen ergeben Mischungen von Chloriden mit Erdalkalisalzen. KCl scheint etwas günstiger zu wirken als NaCl . Die Menge des Zusatzes ist von einigem Einfluß (1–2–3).

1) Damit steht im Zusammenhang, daß bei Anwendung unreinen ZnS bei kurzem Glühen bei tiefster Temperatur zunächst fast nur das grüne Leuchten der $\text{ZnCu}\alpha$ -Bande bemerkbar ist und erst bei längerem Glühen die Manganphosphoreszenz hervortritt.

2) J. Hirsch, Dissertat. Heidelberg 1912. S. 15 u. 17.

3) Ähnliches ist bei CaSMn beobachtet (P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 232. 1904).

Tabelle III.
ZnSMn.

Zahl	Schmelzmittel	m-Prozeß			Zahl	Schmelzmittel	m-Prozeß		
		Int.	Int.	Dauer			Int.	Int.	Dauer
1	NaCl 5 mg	2	4	d	12	Li ₃ PO ₄	0	2	∞
2	" 50 "	2	5	d	13	MgCl ₂	2	4	d
3	" 150 "	2	6	d	14	MgF ₂	0	1	∞
4	NaF	0	0	—	15	CaF ₂	2	3	∞
5	Na ₂ SO ₄	0	0	—	16	NaCl + CaF ₂	2	5	d
6	Na ₂ B ₄ O ₇	0	2	∞	17	NaCl + MgF ₂	2	5	∞ d
7	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ B ₄ O ₇	0	0	—	18	NaCl + MgHPO ₄	2	6	d
8	KCl	2	5	d	19	Li ₃ PO ₄ + MgCl ₂	2	6	d
9	K ₂ SO ₄	2	1	∞	20	KCl + MgHPO ₄	2	5	∞ d
10	K ₂ B ₆ O ₁₀	0	1	∞	21	K ₂ B ₆ O ₁₀ + MgF ₂	0	4	∞
11	Li ₂ SO ₄	0	1	∞	22	Na ₂ SO ₄ + CaF ₂	1	0	—

Anm.: Die Menge des Zusatzes betrug, mit Ausnahme von 1 und 3, stets 0,05 g/g ZnS.

B. Die Banden und ihre Eigenschaften.

Die Emission der ZnSMn-Phosphore umfaßt in beinahe allen Fällen nur die bereits bekannte gelbrote α -Bande; außerdem zeigte sich das Auftreten einer blauen (β) und einer roten (γ) Bande.

Das bei den CaMn-Phosphoren beobachtete Schwanken der Farbe der α -Bande¹⁾ konnte auch hier festgestellt werden, wenn es auch nicht so auffallend in Erscheinung tritt, ohne daß sich gesetzmäßige Zusammenhänge in der Präparation ergaben. Die blaue β -Bande tritt nicht sehr häufig auf und ist bei gewöhnlicher Temperatur meist nicht sichtbar.

Die rote γ -Bande konnte sehr deutlich an zwei Phosphoren (Tab. II, 7 und 12) beobachtet werden, zeigt jedoch bei gewöhnlicher Temperatur sehr raschen Abfall.

Spektrale Lage und Erregungsverteilung. (Vgl. Tab. IV.)

Das bei ZnCu beobachtete Variieren der d -Maxima von Phosphor zu Phosphor trat auch hier auf. Besonders auffallend war ferner bei den αd -Maxima, namentlich bei d_2 , die starke Wanderung der Maxima bei Belichtung wie bei ZnCu.²⁾

1) P. Lenard, Ann. 15. S. 259. 1904.

2) Dies ist um so bemerkenswerter, als nach B. Gudden u. R. Pohl (Zeitschr. f. Phys. 2. S. 181, 190. 1920) eine Änderung der Dielektrizitätskonstante bei ZnMn durch Belichtung nicht eintritt. Vgl. Anm. 2 S. 201.

Tabelle IV.
ZnSMn.

Bande	Emission $\mu\mu$	Erregungsmaxima $\mu\mu$				Bemerkungen
		d_1	d_2	d_3	d_4	
α	577	420	360	300	(255)	Über das Auftreten von $\alpha d_0 = (450 \text{ bis } 460)$ vgl. S. 206, Anm. 2
β	460	370	—	—	—	
γ	615	—	365	—	—	

Es ist zu beobachten, daß d_1 meist viel weniger gut auftritt als d_2 , welches immer sehr gut ausgebildet ist und bei kurzer Belichtung oft allein erscheint, während d_1 im allgemeinen sehr langsam anklingt. d_3 und d_4 treten schwach und nicht häufig auf. Scharfe Maxima zeigten namentlich die Phosphore 28 (Tab. II) und 11 (Tab. III). Der m -Prozeß ist oft sehr stark entwickelt und reicht weit über das d -Maximum heraus (vgl. Fig. 3). Der Ultraviolettprozeß ist meist gut entwickelt, am besten zeigte ihn 16 (Tab. II).

Temperatureigenschaften.

Gelbe Bande (α): Der Bereich längeren Dauerleuchtens erstreckt sich von -170° , wo das Nachleuchten noch immer stark und dauernd ist bis gegen $+100^\circ$. Der obere Momentanzustand wird ziemlich scharf bei $+190^\circ$ erreicht.

Blaue Bande (β): ist bei Zimmertemperatur schon im oberen Momentanzustand; beginnt bei -30° nachleuchtend zu werden und ist bei -150° noch immer sehr dauernd.

Rote Bande (γ): bei $+20^\circ$ immer nur sehr kurz auftretend, zeigt sie bei $+50^\circ$ keine Aufspeicherung mehr; sie erreicht bei -30° das beste Nachleuchten und ist bei -100° schon wieder verschwunden.¹⁾

III. Die Phosphoreszenzerscheinungen anderer Schwermetalle.

1. Wismut.

Dieses Metall, bei den Erdalkaliphosphoren so helles und dauerndes Nachleuchten ergebend, zeigte im ZnS bei gewöhnlicher Temperatur ein schwaches düster rötliches (manchmal

1) Die Ausleuchtung und Tilgung der ZnMn α -Bande vgl. bei P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilg. III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, S. 62.

auch schwach grünliches) Nachleuchten. Schon die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen läßt jedoch deutlich drei Banden erkennen, die denn tatsächlich bei tiefen Temperaturen gutes Nachleuchten zeigen. Bemerkenswert ist bei diesen Phosphoren die deutliche Schichtung, wenn man sie nach der Präparation aus dem Tiegel nimmt und belichtet.

Eine Aufzählung wichtigerer ZnBi-Phosphore gibt Tab. V.

Tabelle V.
ZnS₂Bi.

Zahl	g Bi auf 1 g ZnS	Tem- pera- tur ° C.	Dauer Min.	Schmelz- mittel	m-Prozeß		Farbe des Aufleuchtens	Be- mer- kun- gen
					Int.	Farbe		
1	0,0001	900	20	Na ₂ SO ₄	schwach	blau u. rot	zuerst blau, dann rot	
2	0,0005	900	25	Na ₂ SO ₄ +MgF ₂	mittel	blau u. rot	reines blau	
3	0,0008	850	15	KCl ^{*)}	—	—	blau, dann etw. grünlich	
4	0,001	750	10	NaCl	sehr stark	blau	rot u. blau	
5	0,001	900	4	NaCl	stark	blau	blau u. dann schwach rot	
6	0,001	900	30	Na ₂ SO ₄	schwach	rötlich	blau u. rot	
* 7	0,004	900	30	Na ₂ SO ₄ +CaF ₂	stark	rot, bei tief. Temp. blau	blau u. rot, beide sehr stark	} hellste Phos- phore
* 8	0,004	900	15	Li ₂ SO ₄	stark	blau u. rot	blau u. stark rot	
9	0,004	1000	25	KCl[+CaF ₂] ^{*)}	schwach	—	nur blau	
10	0,004	1100	25	Li ₂ SO ₄	0	—	blau u. rot, schwach	
11	0,004	1200	30	KCl[+CaF ₂] ^{*)}	schwach	rot	blau u. rot, schwach	
12	0,006	1150	30	KCl[+CaF ₂] ^{*)}	"	"	nur rot	
13	0,008	900	30	Na ₂ SO ₄ +CaF ₂	"	"	blau u. sehr stark rot	} heller Phosphor
14	0,01	1200	30	KCl	"	rötlich	sehr schwach	

*) Das zu diesen Phosphoren angewendete ZnS war zunächst ohne Bi-Zusatz mit KCl 30 Min. auf 900° vorgeglüht, dann wurde Bi zugesetzt und wie oben angegeben geglüht, ohne erneuten Zusatz von KCl.

Die einzelnen Reihen entsprechen den betreffenden Reihen in Tab. II. Die Angaben über Farbe des Aufleuchtens beziehen sich, wenn nicht anders bemerkt, auf Belichtung bei — 180° und nachheriges Erwärmen. Die Beobachtung der Erregungsverteilungen wurde derart ausgeführt, daß die Phosphore in

dem in Fig. 2 abgebildeten Apparate bei -170° erregt wurden; beim Erwärmen kommen die Maxima mit großer Deutlichkeit zum Vorschein. Die spektrale Untersuchung und die Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen ergaben folgende Eigenschaften der Banden:

Blaue Bande (α): $\lambda = 455 \mu\mu$; $d_1 = 397 \mu\mu$; $d_2 = 330 \mu\mu$. Beginnt bei -40° zu erscheinen und bleibt bis gegen -125° . Das Nachleuchten bei -160° ist sehr schwach.

Grüne Bande (β): $\lambda = 525 \mu\mu$; $d_2 = (345) \mu\mu$. Bei gewöhnlicher Temperatur meist schwach, bei -180° nicht mehr nachleuchtend; bei nachherigem Erwärmen ungefähr von -80° an nach der α -Bande allmählich erscheinend und dann bis zu $+20^{\circ}$ bleibend.

Rote Bande (γ): $\lambda = 620 \mu\mu$; $d_1 = (400) \mu\mu$; $d_2 = 330 \mu\mu$; $d_3 = (290) \mu\mu$. Ist auch bei $+20^{\circ}$ etwas dauernd, bei -60° gut sichtbar und verschwindet allmählich unter -80° . Bei den hier angewandten Präparationsbedingungen war sie meist am besten entwickelt.¹⁾

2. Blei.

Auch diese Phosphore geben bei Zimmertemperatur kein die Intensität 1—2 überschreitendes Nachleuchten, zeigen jedoch wieder nach Bestrahlung bei tiefer Temperatur und darauf folgender Erwärmung sehr helles Aufleuchten, welches bei den hier dargestellten Phosphoren (vgl. Tab. VI) meist weißlich blau mit Übergang in grün war, entsprechend dem Zusammenwirken einer blauen, gelben und grünen Bande.

Die spektralen und Temperatureigenschaften sind folgende:

Grüne Bande (α): $\lambda = 500 \mu\mu$; $d_2 = 340 \mu\mu$. Zeigt bei Zimmertemperatur etwas Dauer, wird bei tieferen Temperaturen heller und ist bei -130° schon verschwunden.

Blaue Bande (β): $\lambda = 455 \mu\mu$; $d_1 = 330 \mu\mu$. Ihr Dauerbereich liegt zwischen -120° und -20° . Unterhalb -60° ist sie bereits abnehmend. Sie kann ziemliche Helligkeit erreichen.

Gelbe Bande (γ): $\lambda = 585 \mu\mu$; $d_1 = 400 \mu\mu$. Diese Bande, im Nachleuchten meist nur schwach auftretend, zeigte sich bei

1) Auch bei CaSeBi , das ebenfalls tiefe Temperaturlagen besitzt, ist γ leichter zu guter Entwicklung zu bringen als α ; vgl. F. Kittelmann, Ann. d. Phys. 46. S. 182. 1915.

Tabelle VI.

ZnSPb.

Zahl	g Pb auf 1 g ZnS	Tem- pera- tur ° C.	Dauer Min.	Schmelzmittel	m-Prozeß		Aufleuchten
					Int.	Farbe	
1	0,0001	900	100	$K_2B_2O_{10}$	schwach	gelb, kein grün	schwach, von rötlich- gelb über weißlich in grün übergehend
2	0,0002	850	12	$Na_2SO_4 + CaF_2$	hell	grün, in d. Kälte gelb	blau, dann in gelb- grün übergehend
3	0,0002	900	10	NaCl	„	blau u. röt- lich gelb	blau u. gelbschwach, grün werdend
* 4	0,0002	900	15	K_2SO_4	„	grün, in d. Kälte gelb	sehr hell blau, dann in deutl. gelb übergeh., schließlich grün
5	0,0002	1050	15	$ZnO + K_2B_2O_{10}$	schwach	} rötlich- gelb	blau, in grün übergeh.
6	0,0005	900	25	$MgF_2 + KCl$	„		rötlichgelb, dann weißlich werdend

einigen Phosphoren sehr hell bei Behandlung mit Kathodenstrahlen und tritt auch bei den härteren der ZnPb-Phosphore in der Farbe ihres Tribolumineszenzleuchtens auf.

3. Silber.

Diese Phosphore sind ausgezeichnet durch ihre bei tiefen Temperaturen auftretende sehr helle blaue Emission, die zu

Tabelle VII.

ZnSAg.

Zahl	g Ag auf 1 g ZnS	Tem- pera- tur ° C.	Dauer Min.	Schmelzmittel	m-Prozeß		Aufleuchten
					Int.	Farbe	
1	0,00006	900	15	$LiSO_4 + Li_3PO_4$	sehr hell	blau, bei tief. Temp. gelb	violett und etwas gelb
2	0,00006	900	20	CaF_2	schwach	gelb u. etwas grün	violett
3	0,0001	950	15	$CaF_2 + Na_2SO_4$	mittel	blau u. gelb gemischt	violett (nicht stark), dann etwas gelb
4	0,0001	1100	50	$CaF_2 + KCl$	schwach	gelb u. etwas grün	gelbgrün
* 5	0,0002	900	10	„	hell	blau, bei tief. Temp. weißl.	hell violett und etwas gelb
* 6	0,0002	900	30	„	mittel	grün u. etwas blau	hell violett, in grün übergeh.

den hellsten hier untersuchten gehört. Außerdem zeigte sich noch grünes und gelbes Leuchten. Einige Bereitungsvorschriften sind in Tab. VII mitgeteilt.

Die Bandeneigenschaften sind folgende:

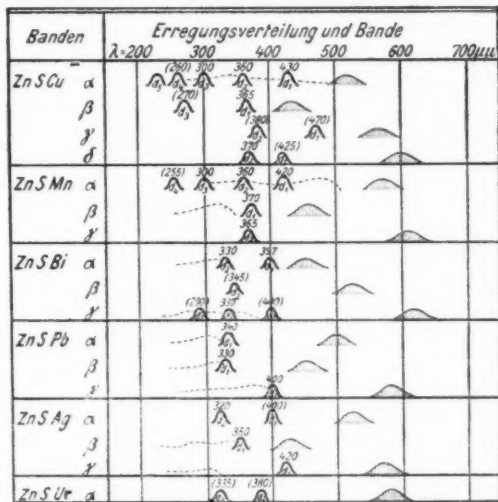
Grüne Bande (α): $\lambda = 525 \mu\mu$; $d_1 = (400) \mu\mu$; $d_2 = (320) \mu\mu$. Die Bande ist bei $+20^\circ$ merklich, hat bei -70° ihr hellstes Nachleuchten und ist bei -170° bereits recht schwach.

Violette Bande (β): $\lambda = 430 \mu\mu$; $d_1 = 350 \mu\mu$. Hat bei -170° noch sehr gutes Nachleuchten; das Optimum liegt bei -120° ; gegen -30° verschwindet die Bande.

Gelbe Bande (γ): $\lambda = 570 \mu\mu$; $d_1 = 420 \mu\mu$. Tritt bei ungefähr -50° auf, ist auch mit Kathodenstrahlen gut sichtbar.

4. Uran.

Da diese Phosphore bereits Gegenstand physikalischer Untersuchungen¹⁾ gewesen sind, wurde auch dieser Schwer-



Die punktierten Linien stellen die Verteilung des m -Prozesses bei Belichtung mit Mg-Wasserfunken dar.

Fig. 3.

metallzusatz einer Untersuchung unterworfen. Sie zeigten in analoger Weise, wie die vorhergehenden hergestellt (mit einem

1) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 181. 1920.

durchschnittlichen Gehalt von 0,001 g Ur/g ZnS), als besonders charakteristisch eine gelbe Bande (α): $\lambda = 580 \mu\mu$; $d_2 = (380) \mu\mu$; $d_3 = (335) \mu\mu$. Sie tritt sowohl im *m*-Leuchten als auch namentlich im Nachleuchten von -80° aufwärts an auf und kann beträchtliche Intensität erreichen. Außerdem kam eine blaue Bande zur Beobachtung, die beim Aufleuchten nach Belichtung bei -180° zuerst auftritt, allerdings nur in geringer Intensität. Ein ebenfalls auftretendes schwach grünes Leuchten ließ sich nicht mit Sicherheit von der ZnCu α -Bande unterscheiden.¹⁾

5. Nickel und Kobalt.

Von diesen beiden Metallen ergab trotz mehrfacher Versuche nur Co bei Behandlung mit Kathodenstrahlen eine einigermaßen helle und sehr scharfe Bande bei $565 \mu\mu$; Ni zeigte weder bei tiefen Temperaturen noch unter Kathodenstrahlen merkliche Phosphoreszenz.

Sehr auffallend ist bei ZnNi die lebhaft gelbe Eigenfärbung, die selbst bei einem Zusatz von 0,00001 g Ni/g ZnS sehr bemerkenswert hervortritt. Das Absorptionsspektrum dieses Pulvers zeigt eine bei $515 \mu\mu$ beginnende ins violett ziemlich gleichmäßig ansteigende Absorption.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine zuverlässige Methode zur gleichmäßigen Herstellung von Zinksulfidphosphoren im Laboratorium angegeben, die bisher fehlte, wodurch die Entwertung so vieler bisheriger Untersuchungen an phosphoreszierendem Zinksulfid oder „Sidotblende“ durch Benutzung von käuflichen Präparaten von nicht oder nicht genügend festgestellter Zusammensetzung in Zukunft fortfallen kann.

2. Es wird der Einfluß der einzelnen Herstellungsbedingungen auf die ZnSCu- und ZnSMn-Phosphore untersucht.

3. Es werden die Eigenschaften der Phosphoreszenzbanden von ZnSCu und ZnSMn angegeben. Es werden dabei auch

1) Ein von einer Fabrik als ZnS mit Ur-Zusatz zur Verfügung gestelltes Präparat mit grüngelbem Nachleuchten zeigte nicht diese ausgeprägten Eigenschaften, da diese, wenn überhaupt vorhanden, durch die noch vorhandenen starken Nebenphosphoreszenzen (hauptsächlich Cu) verdeckt waren.

die von Hrn. Lenard aus den in der Literatur vorliegenden Beobachtungen an käuflichen Präparaten über die Bandeneigenschaften gesammelten Angaben bestätigt, wodurch auch die Möglichkeit und Berechtigung gegeben ist, die früheren Literaturangaben in Hinsicht der verwendeten Phosphore einer nachträglichen Prüfung, Deutung und Verwertung zu unterziehen.

4. Es wird eine Reihe bisher unbekannter Phosphoreszenzbanden verschiedener Schwermetalle im Zinksulfid mitgeteilt und deren Eigenschaften untersucht.

5. Es wird eine zusammenfassende Darstellung der Banden und ihrer Erregungsverteilungen gegeben (Fig. 3), wobei die serienmäßige Anordnung der Dauererregungsstellen, wie sie bei den anderen schon bekannten Phosphoren von Hrn. F. Schmidt (Ann. d. Phys. 64. S. 713. 1921) nachgewiesen worden ist, deutlich in Erscheinung tritt.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Lenard für sein freundliches Entgegenkommen, welches die Inangriffnahme vorliegender Arbeit ermöglichte, und deren Durchführung er durch viele wertvolle Ratschläge stets gefördert hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Radiologisches Institut. Januar 1921.

(Eingegangen 8. Februar 1921.)

2. *Die Selbstdiffusion in festem Blei;* *von J. Gróh und G. v. Hevesy.*

Vor kurzem haben wir gezeigt¹⁾, daß man die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher die Atome (Moleküle) des geschmolzenen Bleis ihren Platz wechseln, dadurch ermitteln kann, daß man die Geschwindigkeit feststellt, mit welcher sich ein radioaktives Bleiisotop in geschmolzenem Blei verbreitet. Wir wollen jetzt über Versuche berichten, deren Zweck die Bestimmung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in *festem* Blei ist.

Die außerordentlich großen Widerstände, die dem Platzwechsel in festem Zustande entgegenstehen, ließen von vornherein in festem Blei eine äußerst langsame Selbstdiffusion erwarten; wir haben deshalb darauf verzichtet, bei Zimmer-temperatur Versuche anzustellen und suchten vielmehr die Selbstdiffusion in erwärmtem, etwa 46° unterhalb seines Schmelzpunktes gehaltenem Blei zu bestimmen.

Mehrere Versuchsreihen mit der Versuchsdauer von 1 bis 3 Monaten ergaben, daß die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Bleis bei 280°, also 46° unterhalb seines Schmelzpunktes, kleiner als 0,001 cm²/Tag ist. Wir haben dann eine Versuchsreihe angestellt, bei der etwa 2 cm lange Bleifäden über 400 Tage lang erwärmt worden sind; diese Fäden bestanden — wie unten ausführlich beschrieben wird — aus einer 1½ cm langen inaktiven und ½ cm langen aktiven Bleischicht. Es ließ sich auch nach dieser langen Versuchszeit keine Diffusion des aktiven Bleiisotopen im inaktiven Blei nachweisen. Die Selbstdiffusionskonstante des festen Bleis ist demnach auch bei der Temperatur von 280° noch kleiner als 0,0001 cm²/Tag, welche Größe unter den gegebenen Bedingungen noch mit Leichtigkeit hätte ermittelt werden können.

1) J. Gróh u. G. v. Hevesy, Ann. d. Phys. 63. S. 85. 1920.

Dieses Ergebnis ist nicht ohne Interesse, namentlich wenn man es mit dem der bekannten Roberts-Austenschen¹⁾ Versuche vergleicht. Roberts-Austen ließ Gold in festes Blei diffundieren und fand die in der Tabelle angegebenen Diffusionskonstanten, in der auch unser Versuchsergebnis aufgenommen ist.

T	Gold in Blei D in cm^2/Tag	Blei in Blei D in cm^2/Tag
100°	0,00002	—
165°	0,0045	—
200°	0,0075	—
251°	0,026	—
280°	—	< 0,0001

Schon bei 251° erfolgt demnach die Diffusion des Goldes in Blei zumindest dreihundertmal schneller als die des Bleis in Blei bei 280°, also bei einer noch etwas höherer und so der Diffusion günstigerer Temperatur. Die Selbstdiffusion ist bei diesem, vom Schmelzpunkte nicht mehr sehr entferntem Wärmegrad noch immer außerordentlich langsam und dürfte z. B. bei Zimmertemperatur noch unvergleichlich geringer sein. Will man aus diesem Resultat auf die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion in anderen Metallen schließen, so muß noch berücksichtigt werden, daß das Blei zu den weichsten Metallen gehört und daß bei den härteren die Selbstdiffusion noch viel langsamer erfolgen dürfte.

Quantitative Angaben über die Diffusion von festen Metallen ineinander liegen nur von Roberts-Austen vor, dagegen ist die Metallurgie reich an qualitativen Erfahrungen die für die verhältnismäßig rasche Diffusion sich legierender fester Substanzen ineinander sprechen, von denen das rasche ineinanderdringen von Eisen und Kohle²⁾ bei 250° das bekannteste Beispiel bildet. Es ist demnach ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen der Diffusion zweier verschiedener fester Metalle ineinander und der Selbstdiffusion in festem Metall vorhanden, in völligem Gegensatz zur Diffusion in flüssigen

1) W. C. Roberts-Austen, Phil. Trans. 187. S. 404. 1896.

2) M. A. Colson, Ann. de Chim. et de Phys. 17. S. 221. 1846.

Medien. So haben wir¹⁾ für die Selbstdiffusionskonstante des flüssigen Bleis einen Wert erhalten, der von dem des Goldes in Blei nur ganz wenig verschieden ist.

Den hauptsächlichsten Grund, warum die Selbstdiffusion im Blei so viel langsamer erfolgt als die des Goldes in Blei, sehen wir darin, daß das Gold, während es ins Blei hineindiffundiert, das Kristallgefüge lockert und sich dadurch die Fortpflanzung erleichtert. Man denke an den Fall einer zähen Flüssigkeit, die in eine gleichfalls sehr zähe Flüssigkeit hineindiffundiert, einmal soll nun das entstandene Flüssigkeitsgemisch ein gleichfalls sehr zähes sein, in einem anderen Falle soll die infolge der Diffusion erfolgende Vermischung der zwei Flüssigkeiten eine außerordentlich wenig viskose Flüssigkeit liefern, es ist klar, daß im zweiten Falle die Diffusion der zwei Flüssigkeiten ineinander außerordentlich viel schneller erfolgen wird als im ersten Falle.

Während die Zähigkeit eines Flüssigkeitsgemisches in der Regel nicht wesentlich, jedenfalls nicht um mehrere Größenordnungen, verschieden von der seiner Bestandteile ist, kann der Reibungswiderstand, auf den die sich bewegenden Atome (Moleküle) in festen Körpern stoßen und der schon in seiner Temperaturabhängigkeit eine außerordentlich große Variabilität aufweist, auch durch Zusätze ganz wesentlich beeinflußt werden. Am deutlichsten äußert sich diese große Variabilität der Reibungswiderstände bei der Elektrizitätsleitung in festen Elektrolyten. Diese hat bekanntlich einen außerordentlich großen Temperaturkoeffizienten, der im wesentlichen nichts anderes ist, wie der Temperaturkoeffizient des Reibungswiderstandes, auf den die sich bewegenden Ionen stoßen. Hier werden Reibungswiderstände der verschiedensten Größenordnung angetroffen, und wir finden, daß ebenso wie die Temperaturerhöhung, so auch die Einführung eines fremden Bestandteiles in das Kristallgefüge dessen Eigenschaften derart zu beeinflussen vermag, daß der Platzwechsel der Ionen (Atome, Moleküle) viel leichter erfolgen kann.²⁾

1) J. Gróh u. G. v. Hevesy, a. a. O.

2) G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 148. 1920.

Eine äquimolekulare Mischung des KNO_3 und NaNO_3 leitet bei 220° 360 bzw. 460mal besser als das reine, gleichfalls feste KNO_3 bzw. NaNO_3 bei derselben Temperatur.¹⁾ Die äquimolekulare Mischung des KCl und NaCl bei 670° leitet sogar 670 bzw. 200mal besser als das reine KCl bzw. NaCl bei derselben Temperatur.²⁾ Diese beträchtlichen Leitfähigkeitsunterschiede sind im wesentlichen dadurch verursacht, daß der Widerstand, welcher der Fortpflanzung der Ionen im Kristall entgegensteht, im Falle des KNO_3 , NaNO_3 bzw. KCl , NaCl -Mischkristalls kleiner ist, als in dem seiner Bestandteile.

Es liegt nahe, zwischen dieser inneren Aufweichung des Kristalls durch Zusätze und der Schmelzpunktserniedrigung, welche sie hervorrufen, einen Zusammenhang zu suchen. Daß der Zusatz von KCl zum NaCl dessen Schmelzpunkt erniedrigt, bedeutet ja so viel, daß der Schmelzvorgang, d. h. die vollständige Auflockerung des Kristallgefüges, durch den Zusatz erleichtert wird. Dann müssen aber die Dissymmetrien, hervorgerufen durch die Einführung eines fremden Bestandteils in den Kristall, auch den extremen Elongationen, die zum Platzwechsel führen, günstig sein; denn der Schmelzvorgang erfolgt zwar diskontinuierlich, eingeleitet wird er aber durch eine allmähliche, mit der Temperaturzunahme steigende Auflockerung des Gefüges, die sich deutlich im kräftigen Temperaturkoeffizienten des elektrolytischen Leitungsvermögens fester Elektrolyte kundgibt; die Leitfähigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes ist, wenn auch noch viel kleiner als in der Schmelze, doch schon recht merklich.

Es ist aber durchaus nicht gesagt, daß alle die übrigen Metalle leichter ins Blei hineindiffundieren als die eigenen Atome; wir versuchten gleichzeitig mit dem Bleiisotop Radium D auch Polonium (das ein Homolog des Tellurs ist), ins Blei hineindiffundieren zu lassen, jedoch ohne ein positives Resultat zu erzielen.

Diffusionsversuche in festen Körpern beanspruchen unter anderem deshalb ein so großes Interesse, weil man aus ihrem Ergebnis auf die Größe des Widerstandes schließen kann,

1) A. Benrath, Zeitschr. f. phys. Chem. 64. S. 694. 1908.

2) A. Benrath u. J. Wainoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. S. 513. 1914.

welcher der Verschiebung der einzelnen Atome innerhalb des Kristallgefüges entgegensteht. Diffusionsversuche nach der Art der Roberts-Austenschen sind jedoch nicht geeignet, uns über diesen Punkt den verlangten Aufschluß zu geben. Wollte man aus den Roberts-Austenschen Daten auf die Trägheit des Platzwechsels des festen Bleis schließen, so käme man zu einem ganz falschen Resultat, wogegen uns die Anwendung radioaktiver Indikatoren, d. h. die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit eines Bleisotopen in Blei, die gewünschte Aufklärung liefert.

Die Ausführung der Versuche.

Das Aufeinanderschichten des aktiven und inaktiven Bleis geschah auf die bereits geschilderte Art.¹⁾ Das inaktive Blei wurde in einem Schenkel der Y-förmigen Hartglasröhre im Vakuum eingeschmolzen, und nachdem es erstarrt war, das im anderen Schenkel befindliche geschmolzene aktive Blei daraufgegossen, wodurch ein zusammenhängender Metallzylinder entstand. Während wir bei der Bestimmung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in geschmolzenem Blei als aktives Material mit ThB indiziertes gewöhnliches Blei verwendet haben, war dieses Verfahren hier nicht mehr angängig, da das ThB mit der Halbwertszeit von 10,6 Stunden abklingt und unsere Versuchszeit über ein Jahr betrug. Wir haben deshalb als aktives Material das Joachimstaler Blei gewählt, ein Gemenge von gewöhnlichem Blei, Uranblei und RaD. Von diesen drei Bleisotopen ist allein das RaD aktiv und dieses auch nur in so geringem Maße, daß seine Strahlung sich zur Feststellung der vorhandenen RaD-Menge nicht eignet; einen bequemen Rückschluß auf die vorhandenen RaD-Mengen gestattet jedoch die α -Strahlung seines Folgeproduktes, des Poloniums.

Ein anderer Punkt, in welchem die hier befolgte Arbeitsweise von der bei der flüssigen Diffusion verfolgten abwich, war, daß wir nach dem Aufeinanderschichten des aktiven und inaktiven Bleis die Grenzfläche beider mit einer Stichflamme nochmals geschmolzen haben, um einen vollständigen Kontakt zwischen den zwei Bleiarten zu erhalten, der naturgemäß für

1) J. Gróh u. G. v. Hevesy, a. a. O.

eine ungestörte Diffusion von größter Wichtigkeit ist. Wir erhielten so eine vollständig zusammenhängende Säule, wobei allerdings eine Vermischung der scharfen Grenzfläche zwischen dem aktiven und inaktiven Blei unvermeidlich war. Um diesen Umstand Rechnung zu tragen, verfahren wir folgendermaßen:

Die auf die geschilderte Weise gegossene Bleisäule wurde mit der Laubsäge in zwei vertikale Schnitte zersägt; der eine so gewonnene Faden in einer evakuierten Glasröhre eingeschmolzen und diese dann in einem elektrischen Widerstandsofen untergebracht. Nach dem Versuch wurde der Faden an den drei mit Tusche bezeichneten Stellen durchschnitten und so in vier gleiche Teile gesondert. Der zweite vertikale Schnitt wurde an den entsprechenden Stellen bereits vor dem Versuch durchschnitten und diente als Kontrolle. Bezeichnen wir mit I die aktive Bleischicht, so zeigte sich Schicht II wegen der Vermischung der Grenzfläche gleichfalls etwas aktiv; diese bereits vor der Diffusion gefundene Aktivität konnte aber von der nach der Diffusion gefundenen abgezogen und die Vermischung der Grenzfläche auf diese Weise berücksichtigt werden. Der geschilderten Korrektur wäre jedoch nur in dem Falle eine Bedeutung zugekommen, wenn der Versuch positiv ausgefallen wäre, da wir jedoch in den Schichten III und IV keine den natürlichen Abfall nennenswert übersteigende Aktivität fanden, war sie belanglos.

Um die α -Aktivität der einzelnen Schnitte genau messen zu können, haben wir auch hier, wie bei den Versuchen, die zur Ermittlung der Selbstdiffusion in flüssigem Blei dienten, die Bleistücke ausgewalzt und die Aktivität der so gewonnenen Münzen im α -Elektroskop gemessen. Die gesamte Fadenlänge betrug 16 bis 20 mm. Wesentlich kürzere Fäden zu gießen und sie auf die geschilderte Art zu schichten, dürfte auf außerordentliche Schwierigkeiten stoßen.

Die α -Aktivität des Poloniums, welche das Elektroskop anzeigt, ist nur dann ein Maß der Menge des vorhandenen Bleisotopen (RaD), wenn das RaD und das Po in radioaktivem Gleichgewichte sich befinden. Die RaD-Menge, die in den ersten vier Monaten diffundiert ist, war nach dem Ablauf von 14 Monaten, nach welchem die Messung geschah, zu über 80 Proz., die in den zweiten vier Monaten diffundiert ist, zu

über 50 Proz. in radioaktivem Gleichgewichte gewesen. Das Ausbleiben jeder nennenswerten Aktivität, sowohl in der Schicht IV wie III, ermöglicht uns, die Diffusionskonstante sowohl des Bleis in Blei, wie des Poloniums in Blei bei 280° zu kleiner als $0,0001 \text{ cm}^2/\text{Tag}$ festzustellen, ohne die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen dem RaD und dem Po genau zu verfolgen. Wir beabsichtigen jedoch, diesen Vorgang im Laufe des nächsten Jahres weiter zu verfolgen und dadurch die festgestellte obere Grenze der erwähnten Diffusionskonstanten womöglich weiter hinausschieben zu können. Wir sind ferner mit der Ausarbeitung andersartiger Methoden beschäftigt, welche die Ermittlung kleinerer Diffusionskonstanten, als die erwähnten, ermöglichen.

Wir möchten noch erwähnen, daß wir auf die geschilderte Art zwölf Bleifäden hergestellt, einzeln in evakuierten Glasröhren untergebracht und im elektrischen Widerstandsofen 400 Tage erwärmt haben. Die Ofentemperatur, die zwischen 270 und 290° schwankte, haben wir ständig mit einem Quarzthermometer verfolgt, da wir bei ähnlichen Versuchen mit dauernd erwärmten Glasthermometern schlechte Erfahrungen gemacht haben.

Zusammenfassung.

Um die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des festen Bleis zu ermitteln, haben wir die Diffusion des Bleiisotopes Radium D in festem Blei bei 280° über ein Jahr lang verfolgt. Die Diffusionskonstante zeigte sich auch bei dieser, nur 46° unterhalb des Schmelzpunktes liegenden, Temperatur noch kleiner als $0,0001 \text{ cm}^2/\text{Tag}$. Die Selbstdiffusion in Blei erfolgt demnach zumindest dreihundertmal langsamer, als die Diffusion von Gold in festem Blei bei derselben Temperatur.

Budapest, Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule 1915—1921.

(Eingegangen 26. Februar 1921.)

3. *Die elektrolytische Ventilwirkung; von A. Günther-Schulze.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

I. Die Erscheinungen bei der Formierung des Tantals.

1. Übersicht über die verschiedenen Erscheinungsgruppen der elektrolytischen Ventilwirkung.

Die umfangreiche Gruppe von Erscheinungen, die man unter dem Namen elektrolytische Ventilwirkung zusammenzufassen pflegt, wurde zuerst am Aluminium entdeckt und führte zu zahlreichen Untersuchungen an diesem Metalle. Später wurde die elektrolytische Ventilwirkung an einer Reihe weiterer Metalle, sowohl in wäßrigen als auch in nicht-wäßrigen Lösungen beobachtet. Bis jetzt ist sie festgestellt:

in wäßrigen Lösungen an: Be, Mg, Zn, Cd, Al, Nb, Ta, Sb, Bi, W, U;
in absoluter Schwefelsäure außerdem an: Cu, Sn, Pb;
in geschmolzenen Salzen an: Al, Ta.

Seit 1906 habe ich in verschiedenen Veröffentlichungen¹⁾ das ganze Gebiet zu umfassen gesucht und die typischen Erscheinungen der elektrolytischen Ventilwirkung beschrieben.

Bei dem außerordentlichen Umfange des Gebietes konnte diese erste Durchforschung nur eine Rohaufnahme sein. Es kam noch hinzu, daß diese erste Aufnahme dadurch wesentlich erschwert wurde, daß sie sich anfangs ganz auf das Aluminium stützte, da dieses, von dem damals nur schwer erhältlichen Tantal abgesehen, die Erscheinungen am ausgeprägtesten zu zeigen schien.

1) Ann. d. Phys. 21. S. 929. 1906; 22. S. 543. 1907; 23. S. 226. 1907; 24. S. 43. 1907; 25. S. 775. 1908; 26. S. 372. 1908; 28. S. 787. 1909; 31. S. 1053. 1910; 34. S. 657. 1911; 41. S. 593. 1913; 44. S. 1106. 1914. Zeitschr. f. Elektrochem. 14. S. 333. 1908; 17. S. 510. 1911; 18. S. 326. 1912; 18. S. 22. 1912; 19. S. 122. 1913; 20. S. 307. 1914; 20. S. 592. 1914.

Später ergab aber der Vergleich mit den am Tantal gewonnenen Ergebnissen, daß die klaren Gesetzmäßigkeiten der elektrolytischen Ventilwirkung gerade beim Aluminium durch sekundäre Störungen so verwischt werden, daß sie oft nicht mehr zu erkennen sind.

Zum Teil sind diese Störungen wohl durch die Verunreinigungen des Handelsaluminiums, vor allem das Eisen, verursacht, zum großen Teil aber finden sie ihre Erklärung darin, daß das Aluminium selbst in den meisten Elektrolyten, in denen es Ventilwirkung zeigt, nicht hinreichend unlöslich ist.

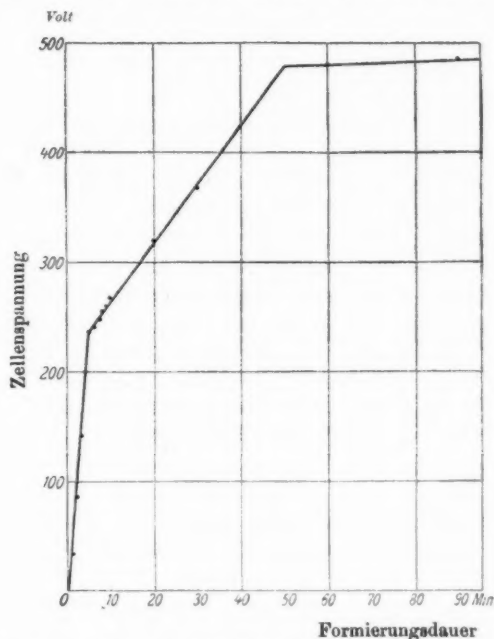
Die Herausarbeitung der Begriffe „vollständige Ventilwirkung“ und „unvollständige Ventilwirkung“ ist eine der wichtigsten Ergebnisse der ersten Durchforschung des Gebietes. Vollständige Ventilwirkung liegt vor, wenn die Löslichkeit des Ventilmetalles im Elektrolyten so gering ist, daß sie die Erscheinungen nicht mehr beeinflußt. Unvollständige Ventilwirkung ist vorhanden, wenn die Erscheinungen durch die Löslichkeit des Ventilmetalles beeinflußt werden. Wenn bei der Formierung eines Ventilmetalles Metallmengen in Lösung gehen, die nach Zehnteln Milligramm auf das Quadratcentimeter Oberfläche rechnen, so bewirken sie schwere Komplikationen der ursprünglichen Erscheinungen.

Die Untersuchung der vollständigen Ventilwirkung wird jetzt dadurch begünstigt, daß das Tantal, das in allen Elektrolyten vollständige Ventilwirkungen zu zeigen scheint, in großer Reinheit und in Drähten und Blechen fast jeder gewünschten Größe zur Verfügung steht.

Zur Einführung in die Untersuchung soll im folgenden eine Übersicht über die wichtigsten einzelnen Erscheinungsguppen gegeben werden, die unter den Begriff elektrolytische Ventilwirkung fallen.

Wenn eine elektrolytische Zelle aus einem Ventilmetal als Anode, einem geeigneten Elektrolyten und einem beliebigen indifferenten Metall als Kathode mit einer konstanten „Formierungs“stromdichte belastet wird, so steigt die Spannung an der Zelle anfangs proportional der Einschaltungsdauer an, bis bei einer gut definierten Spannung plötzlich auf der Oberfläche des Ventilmetalles äußerst feine Fünkchen erscheinen. Von nun an steigt die Spannung an der Zelle langsamer,

aber wiederum proportional der Zeit weiter, während die Fünkchen allmählich heller werden, bis bei einer zweiten ebenfalls scharf markierten Spannung eine neue Art von Funken auftritt und die Spannung völlig oder fast völlig zu wachsen aufhört. Die Formierung der Zelle ist zu Ende.



Formierung von Tantal in 0,05 normalem essigsaurem Natrium bei 2 Milliamp./qcm und Zimmertemperatur.

Fig. 1.

Die Spannung, bei der die ersten Funken erscheinen, habe ich Funkenspannung, die Spannung der Funken zweiter Art Maximalspannung genannt. Fig. 1 gibt ein typisches Beispiel für den Spannungsanstieg an einer Ventilanode während der Formierung.

Es sind demnach bei der Formierung folgende fünf Erscheinungsgruppen zu unterscheiden:

1. Die Geschwindigkeit des Spannungsanstiegs vom Beginn der Formierung bis zur Funkenspannung, abgekürzt mit „Gradient a “ bezeichnet.

2. Die Geschwindigkeit des Spannungsanstiegs zwischen der Funkenspannung und der Maximalspannung „Gradient b “.

3. Die Geschwindigkeit des Spannungsanstiegs jenseits der Maximalspannung „Gradient c “ (meistens gleich Null).

4. Die Funkenspannung.

5. Die Maximalspannung.

Während der Formierung entsteht auf dem Ventilmetal eine feste, poröse, außerordentlich dünne Schicht, die aus einer Verbindung des Ventilmetalls mit dem Anion des Elektrolyten oder dem durch das Anion in Freiheit gesetzten Sauerstoff besteht. Die Dicke Δ dieser festen Schicht nimmt mit der Dauer der Formierung zu.

Lagert man über den formierenden Gleichstrom einen Wechselstrom, so zeigt sich, daß auf der Oberfläche des Ventilmetalls eine sehr große elektrostatische Kapazität ihren Sitz hat, die der Formierungsspannung ungefähr umgekehrt proportional ist. Also befindet sich auf der Ventilanode eine außerordentlich dünne, wie ein (unvollkommenes) Dielektrikum wirkende, der Formierungsspannung ungefähr proportional zunehmende Schicht von der Dicke δ . Da die Dielektrizitätskonstante ϵ dieser Schicht nicht sicher bekannt ist, läßt sich aus der Messung ihrer Kapazität nur ihre relative Dicke δ/ϵ (δ für $\epsilon = 1$) ableiten.

Damit ergeben sich die weiteren Erscheinungsgruppen:

6. Dicke der festen Schicht Δ .

7. Dicke der wirksamen Schicht δ/ϵ .

Während der Formierung dient ein Teil des Formierungsstromes der Entwicklung entweichenden, also für die Formierung verlorenen Sauerstoffs, woraus sich der Begriff ergibt:

8. Wirkungsgrad der Formierung (Sauerstoffentwicklung).

Wird eine Ventizelle an eine konstante Spannung gelegt, so nimmt der von ihr durchgelassene Strom mit der Dauer der Einschaltung anfangs schnell, dann immer langsamer, bis auf sehr geringe Werte, den Reststrom, ab:

9. Der Reststrom.

Läßt man die Spannung an einer formierten Zelle alle

Werte zwischen Null und der Formierungsspannung durchlaufen, indem man gleichzeitig den zu jeder Spannung gehörigen Strom mißt, so erhält man

10. Die statische Charakteristik $i = f(e)$.

Die bisherigen Untersuchungen der Erscheinungen der Flußrichtung haben ergeben, daß die elektrolytischen Ventile in der Flußrichtung unterhalb einer charakteristischen Spannung, der Mindestspannung, ebenso undurchlässig sind, wie in der Sperrichtung. Ein elektrolytisches Ventil ist also ein Gebilde, das in der einen Stromrichtung bei einer hohen (der Maximalspannung), in der anderen bei einer niedrigen Spannung (der Mindestspannung) durchlässig wird. Sobald die Durchlaßspannung erreicht ist, ist die Spannung am Ventil von der Stromstärke unabhängig, ein für Gasentladungsventile typisches Verhalten.

Es ergibt sich also die neue Erscheinungsgruppe:

11. die Mindestspannung.

In der Flußrichtung treten an den Ventilmetallen eigentümliche Erscheinungen auf, wenn die Kationen des Elektrolyten von Schwermetallen stammen. Daraus ergibt sich

12. Die Metallabscheidung in der Flußrichtung.

Jede dieser 12 Erscheinungsgruppen der elektrolytischen Ventilwirkung hängt in oft verwickelter Weise von den Variablen Ventilmetall, Art und Konzentration des Elektrolyten Temperatur, Stromdichte, Spannung ab.

Die vorliegende erste Veröffentlichung der neuen Durcharbeitung des Gebietes beschränkt sich auf die Untersuchung der Erscheinungsgruppen:

- | | |
|--|---|
| 1. Gradient a | } über den
Bereich des
Gradienten a . |
| 6. Dicke der festen Schicht Δ | |
| 7. Dicke der wirksamen Schicht $\frac{\delta}{s}$ | |
| 8. Wirkungsgrad der Formierung
(Sauerstoffentwicklung). | |

2. Untersuchungsverfahren und Schwierigkeiten
der Untersuchung.

An Material stand ein von der Firma Siemens & Halske gelieferter Tantalstab von 4 mm Dicke und 200 mm Länge zur

Verfügung. Ferner ein Tantalblech von derselben Firma von $0,15 \times 60 \times 100$ mm. Beide wurden vor Beginn jedes Versuchs sorgfältig hochglanzpoliert, und zwar erfolgte dieses Polieren jedesmal in genau der gleichen Weise.

Bei den Versuchen stellte sich heraus, daß größte Vorsicht geboten ist, wenn man über die Formierung brauchbare Ergebnisse erhalten will. Erstens spielen die Oberflächenbeschaffenheit und die Vorbehandlung des Tantals eine wichtige Rolle, wie später ausführlich gezeigt werden wird.

Zweitens entstehen auf folgende Weise leicht sehr unangenehme Störungen: Wird ein frisch polierter Tantalstab mit einem unlöslichen oder passiven Metalle wie Platin oder Eisen (ohne irgendwelche Mitwirkung einer elektrischen Spannung) berührt und dann als Ventilanode benutzt, so geht ein wesentlicher Teil des Formierungsstromes, ja bei geringem Formierungsstrom bisweilen der gesamte Strom durch die berührte Stelle in den Elektrolyten und die Formierung wird entsprechend verzögert oder unterbleibt völlig.

Der Grund dürfte der sein, daß durch die Berührung Spuren des berührenden Metalls auf die Tantaloberfläche gelangen und dem Strom ermöglichen, die Formierung zu umgehen. Geht ein wesentlicher Teil des Stromes durch die berührte Stelle, so erkennt man die Störung leicht daran, daß von dieser Stelle aus lebhaft Gasblasen aufsteigen, während auf der übrigen Oberfläche die Gasentwicklung kaum merklich ist.

Versäumt man es also, die Tantalnode bei der Formierung im Auge zu behalten, so kann man aus dem Verhalten der Strom- und Spannungsmesser leicht zu der irrigen Ansicht geführt werden, das Tantal sei passiv geworden.

Nach einiger Zeit gehen die Spuren des Fremdmetalls so weit in Lösung, daß der Rest nicht mehr den gesamten Strom aufzunehmen vermag und eine langsame, allmählich beschleunigte Formierung beginnt. Man kann infolge dieser Störung die seltsamsten Formierungskurven erhalten.

Es ist also für die Versuche dringend erforderlich:

1. Jegliche Berührung der fertig polierten Tantalelektrode mit unlöslichen oder passiven Metallen wie Platin oder Eisen (z. B. durch gemeinsames Aufbewahren in einer Schublade), peinlichst zu vermeiden.

2. Die Tantalelektrode bei den Versuchen dauernd im Auge zu behalten.

3. Wasserstoff (Erhitzung durch Bunsenbrenner, kathodische Belastung) sorgfältig fernzuhalten. (Versuche darüber später.)

Trotz aller Vorsicht kommen öfter mäßige, bisweilen große Abweichungen bei der Formierung vor. Es wurden deshalb stets eine Anzahl gleicher Versuche gemittelt.

Der Tantalstab wurde in der Regel von oben her ohne besondere Isolierung der Stelle des Durchtritts durch die Flüssigkeitsoberfläche in den Elektrolyten eingetaucht. Das ist zulässig, solange man nicht wesentlich über die Funkenspannung hinausgeht.

Die angegebenen Spannungen sind Zellenspannungen, nicht die Spannungen zwischen Ventilanode und Elektrolyt. Diese letzteren durch Abziehen der Spannungsverluste im Elektrolyten und an der Kathode zu erhalten, erschien nicht nötig, da diese Spannungsverluste im Vergleich zu den Formierungsspannungen gering und annähernd konstant, im Mittel etwa gleich 3 Volt waren.

3. Die Dicke der wirksamen Schicht Δ .

Beim Aluminium hatte sich keinerlei Beziehung zwischen der Dicke der festen und der der wirksamen Schicht ergeben. Während die letztere bei gegebener Formierungsstromdichte eindeutig durch die Formierungsspannung bestimmt ist, läßt sich beinahe jede beliebige Dicke der festen Schicht bei gegebener Formierungsspannung herstellen.¹⁾ Stets ist die Dicke der festen Schicht von höherer Größenordnung als die der wirksamen. So ergab sich beispielsweise bei Formierung von Aluminium in 0,1 äq. n. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bis 400 Volt mit verschiedener Stromdichte:

Stromdichte Milliamp. qcm	Formierungsdauer sec	Dicke der	
		festen Schicht Δ/s $\mu\mu$	wirks. Schicht δ/s $\mu\mu$
1,54	4560	1265	58,0
8,50	583	782	58,0
15,4	300	575	58,0
31,3	140	470	58,0

1) Zum Beispiel durch Formierung in Sulfatlösungen bei hoher Stromdichte und scharfer Kühlung des Aluminiums.

Hier entsteht die Frage, ob nicht bei vollständiger Ventilwirkung doch eine feste Beziehung zwischen der Dicke der festen und der der wirksamen Schicht und damit auch der Formierungsspannung besteht, die beim Aluminium durch die, in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ allerdings kaum merkliche Unvollständigkeit der Ventilwirkung, verwischt ist.

Hierauf antworten die folgenden Versuche.

Die Untersuchung der Dicke der festen Schicht ist beim Tantal sehr viel leichter, weil sie beim Tantal sehr schöne, reine Interferenzfarben zeigt, aus denen man leicht auf ihre Dicke schließen kann, wenn man den Phasensprung bei der Reflexion des Lichtes am Metall kennt.

Bei den Versuchen am Tantal werden die Interferenzfarben stets bei hellem Tageslicht und nahezu senkrecht einfallendem und reflektiertem Licht beobachtet. Zur Umrechnung der Farben auf Schichtdicken diene folgende aus der Tabelle 26 des Kohlrausch abgeleitete Tabelle I. In der Anwendung dieser Tabelle steckt die Annahme, daß der Phasensprung in beiden Fällen derselbe ist. Diese Annahme wird durch die Erscheinungen bei der Ausbildung der festen Schicht gestützt (vgl. w. u.).

Tabelle I.

1. Ordnung		2. Ordnung		3. Ordnung	
Farbe	Dicke	Farbe	Dicke	Farbe	Dicke
Blau	77 $\mu\mu$	Rotviolett	280 $\mu\mu$	Blauviolett	570 $\mu\mu$
Weißlich	110 „	Blauviolett	290 „	Stahlblau	580 „
Gelbgrün	140 „	Stahlblau	320 „	Blaugrün	650 „
Gelb	185 „	Blaugrün	360 „	Gelbgrün	710 „
Orange	250 „	Gelbgrün	430 „	Gelb	740 „
Rot	270 „	Gelb	455 „	Orange	760 „
		Orange	470 „	Rot	770 „
		Rot	530 „	Grauviolett	830 „
		Rotviolett	550 „		

Wieweit die auf der Interferenz in dünnen Luftschichten beruhende Tabelle I auf die Verhältnisse der festen, porösen Oxydschicht anwendbar ist, muß dahingestellt bleiben, da ein sicheres Verfahren der Bestimmung der Schichtdicke Δ nicht vorliegt.

Zuerst wurde nun ebenso wie bei dem mitgeteilten Versuche am Aluminium die Formierungsstromdichte variiert, jedesmal formiert, bis die Interferenzfarbe zum dritten Male den gleichen Ton „Rot“ hatte und die in diesem Augenblicke erreichte Formierungsspannung abgelesen.

Von ihr wurde in diesem Falle der besonders ermittelte Spannungsverlust im Elektrolyten und an der Kathode abgezogen. Der Elektrolyt war 0,05 normale KNO_3 -Lösung.

So ergab sich:

Tabelle II.

Stromdichte Milliamp. qcm	Formierungsdauer	Formierungsspannung
	Min.	Volt
0,322	71	163,2
0,644	18	164,8
1,29	11	166,0
2,58	3,8	168,5
8,07	1,117	169,0

Während also die Formierungsstromdichte auf den 25fachen Wert gesteigert wurde, stieg die zu der gleichen Schichtdicke Δ gehörige Formierungsspannung nur um 3,5% und auch dieser geringe Anstieg erklärt sich noch daraus, daß die wirksame Schicht bei konstanter Dicke bei hoher Stromdichte eine etwas größere Spannung aufnimmt, als bei geringer Stromdichte, da der Spannungsverlust in ihr nur nahezu, nicht völlig von der Stromdichte unabhängig ist.

Also: Bei Variation der Stromdichte besteht strenge Proportionalität zwischen wirksamer Schicht δ und fester Schicht Δ .

In demselben Elektrolyten wurde sodann bei der konstanten Stromdichte von 2 Milliamp./qcm die Formierung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Bei einer Formierung bis 150 Volt ergab sich Tab. III.

Hier beginnt bei etwa 50,6° eine deutliche Zunahme der Dicke der festen Schicht, während die Dicke der wirksamen Schicht ungeändert bleibt. Vielleicht sind auch beim Tantal oberhalb dieser Temperatur die Störungen durch Löslichkeit nicht mehr zu vernachlässigen.

Tabelle III.

Temperatur ° C	Formierungsdauer Min.	Interferenzfarbe	Schichtdicke Δ $\mu\mu$
3	2,6	gelbgrün	430
43	5,0	gelbgrün	430
62	9,5	gelb	455
76	11,0	rot	530
91	15,0	rotviolett	550

Weiter wurde der Elektrolyt variiert. Seine Konzentration war stets 0,05 normal, die Formierungsstromdichte 2 Milliamp./qcm, die Spannung, bis zu der formiert wurde, 180 Volt.

So ergab sich

Tabelle IV.

Elektrolyt	Dauer der Formierung bis 180 Volt Min.	Interferenzfarbe bei 180 Volt
Heptylsaures Na	5,2	rot
Na ₂ MoO ₄	9,5	rot
Na ₂ SO ₃	4,2	rot
NaOH	72	rot
H ₃ PO ₄	12,5	rot
H ₂ SO ₄	4,2	rot
Na ₂ B ₄ O ₇	24,7	rot
CH ₃ COONa	6,7	rot
K ₂ CdCy ₄	10,2	rot
K ₂ HgCy ₄	10,2	rot
KAgCy ₂	4,3	trübe, grau
K ₂ ZnCy ₄	4,6	rot
KCN	12,2	rot
KNO ₃	4,5	rot
NaPO ₃	38	rot

Sie zeigt, daß die Dicke der festen Schicht auch vom Elektrolyten ganz unabhängig ist, obwohl bei den benutzten Elektrolyten die Formierungsdauer von 4,2 Min. bei H₂SO₄ und Na₂SO₃ über 38 Min. bei NaPO₃ auf 72 Min. bei NaOH steigt, im letzten Falle also fast der gesamte Strom der Entwicklung entweichenden Sauerstoffs dient.

Die einzige Ausnahme, KAgCy_3 , findet ihre Erklärung in der anodischen Abscheidung von Silberoxyd.

Tabelle V.

Formierungsdauer Min.	$t = 62^\circ \text{C}$		Δ $\mu\mu$
	Spannung an der Zelle Volt	Interferenz- farbe	
1	8	—	—
2	17	—	—
3	28,5	violett	70
4	40	stahlblau	90
5	53	weißblau	110
6	67	gelbgrün	140
7	82	gelb	185
8	98	rotviolett	280
9	114	blau	320
10	131	grün	400
11	147	gelbgrün	430
12	163	rot	530
13	175	rotviolett	550
14	181	blauviolett	565
15	186	dunkelgrün	630
16	190	grün	660
17	193,5	grün	670
18	197	graugrün	680
19	200	graugrün	690
20	203	grau	730
21	206	bräunlich	750
22	210	rötlich	760
23	214	rötlich	790
24	217,5	rötlich	870
25	221	blauviolett	820

Tab. V und Fig. 2 geben ein Beispiel dafür, wie die Dicke der festen Schicht während der Formierung zunimmt. Die Formierung wurde in 0,05 normaler KNO_3 -Lösung bei 2 Milliamp./qcm und 3°C , sowie bei 62°C ausgeführt.

Zum Vergleich wurde in Fig. 2 die durch Kapazitätsmessungen ermittelte Dicke δ/s der wirksamen Schicht eingetragen.

Fig. 2 zeigt, daß Δ in fast ganz der gleichen Weise anwächst wie δ/ϵ .

Endlich wurde das Verhältnis $\Delta:\delta/\epsilon$ unmittelbar ermittelt, indem die elektrostatische Kapazität einer Tantal-anode von 11,77 qcm Oberfläche in 0,05 normaler KNO_3 -Lösung bei Zimmertemperatur bei verschiedenen Formierungsspannungen in der Brücke gemessen und gleichzeitig die Interferenzfarben beobachtet wurden.

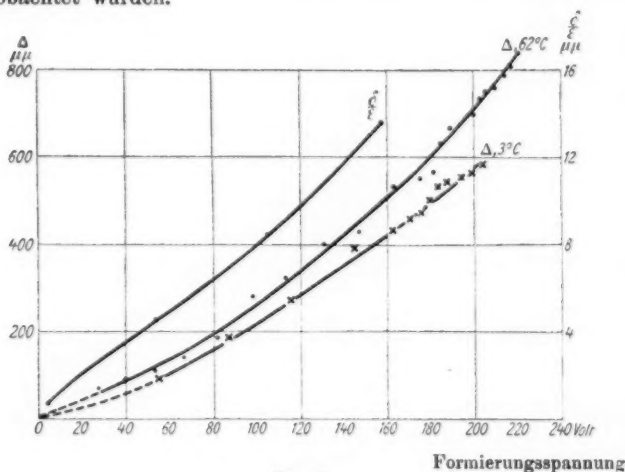


Fig. 2.

Liegt eine Tantal-anode an einer konstanten Formierungsspannung, so wächst die Dicke der wirksamen Schicht zunächst langsam weiter und erreicht erst nach Tagen asymptotisch einen annähernd konstanten Wert, während der Reststrom gleichzeitig asymptotisch abnimmt.

Das bietet eine gute Gelegenheit, das Wachsen von Δ und δ bei konstanter Spannung zu beobachten.

Die Ergebnisse sind in Tab. VI zusammengestellt. Hier-nach steigt der Quotient $\Delta:\delta/\epsilon$ mit zunehmendem δ/ϵ ganz regelmäßig und von der schwankenden Formierungsdauer un-abhängig erst schneller, dann langsamer an.

Die eingangs gestellte Frage nach der Beziehung zwischen Δ und δ läßt sich also zusammenfassend dahin beantworten

Tabelle VI.

Einschaltungs- dauer Min.	Formierungs- spannung Volt	δ ε $\mu\mu$	Interferenz- farbe	Δ $\mu\mu$	$\frac{\Delta}{\delta}$ s
15	53,9	4,14	weißlich	110	26,6
37	53,9	4,17	weißlich	120	28,8
60	53,9	4,42	weißlich	120	27,2
280	53,9	4,56	grünlich	180	28,3
1440	53,9	4,72	gelbgrün	140	29,7
3	106,5	7,24	blauviolett	290	40,3
15	106,5	7,61	stahlblau	320	42,1
34	106,5	7,91	blau	340	43,1
88	106,5	8,04	blaugrün	355	44,2
180	106,5	8,23	blaugrün	360	43,8
540	106,5	8,52	blaugrün	380	44,6
1410	106,5	8,74	grün	400	45,8
149	159,6	11,88	rotviolett	550	46,3
265	159,6	12,31	blauviolett	570	46,3
1440	159,6	13,57	blaugrün	650	47,9
1656	159,6	13,72	grünblau	680	49,6
1960	159,6	13,83	grün	690	49,9
2510	159,6	14,21	grün	700	49,2
7260	159,6	15,28	grün	710	46,4

daß in der Tat zwischen beiden Größen beim Tantal eine feste nur von ihrer Größe abhängige, von der Formierungsstromdichte, dem Elektrolyten, der Temperatur (bis 50° C) unabhängige Beziehung besteht.

Ich glaube früher genügend wahrscheinlich gemacht zu haben, daß die wirksame Schicht eine Gasschicht ist, die sich in den Poren der festen Schicht unmittelbar am Ventilmetal befindet. Es liegt nun sehr nahe, die vorstehend festgestellte Beziehung zwischen Δ und δ durch die Annahme zu erklären, daß Δ und δ gleiche Dicke haben, daß also die Gasschicht stets die gesamte feste Schicht erfüllt und daß die Änderung des Quotienten $\Delta: \delta/\varepsilon$ auf Unstimmigkeiten in der optischen Messung von Δ zurückzuführen ist.

Gegen diese Annahme erheben sich jedoch zwei schwerwiegende Einwände. Der erste ist der, daß dann die Dielektrizitätskonstante ε der Gasschicht in der Form der festen Schicht gemäß Tab. VI ungefähr gleich 45 sein müßte.

Der zweite ergibt sich aus folgendem Versuch: Ein Tantalstab wird etwa 3 cm tief in 100% H_2SO_4 getaucht und darin bis 80 Volt formiert. Diese Formierung vollzieht sich außerordentlich rasch ohne Gasentwicklung. Sodann wird der Stab schnell abgespült, 10 cm tief in 0,05 normale KNO_3 -Lösung getaucht und von neuem, und zwar jetzt bis 200 Volt mit 2 Milliamp./qcm formiert. Dann unterscheidet sich auf dem Stabe deutlich die in der Schwefelsäure vorformierte Zone 1 von der nicht vorformierten Zone 2 und es ergeben sich folgende Dicken Δ :

Tabelle VII.

Formierungs- dauer	Spannung	Interferenzfarbe		Δ	
		Zone 1	Zone 2	Zone 1 $\mu\mu$	Zone 2 $\mu\mu$
0,25	60	rot	blau	270	100
0,50	74	rot	gelbgrün	270	140
1	98	blauviolett	rot	280	270
1,5	118	blauviolett	blau	300	320
2,0	138	blau	grün	320	400
2,5	158	grün	gelb	400	455
3,0	176	gelb	rot	455	530
3,5	189	rot	rotviolett	530	550
4,0	195	rot	blauviolett	540	570
4,5	199	rotviolett	grün	550	650

Nach Tab. VII hat das untere Ende des Tantalstabes bei der Vorformierung in der absoluten Schwefelsäure offenbar eine Oxydschicht von der Dicke $270 \mu\mu$ erhalten. Man sollte nun erwarten, daß die Schicht auf dieser Dicke bleibe, bis in Zone 2 die gleiche Dicke erreicht ist, und dann beide gemeinsam weiterwachsen. Statt dessen bleibt die Schicht der Zone 1 von etwa 130 Volt an dauernd um im Mittel $60 \mu\mu$ hinter der der Zone 2 zurück.

Das wäre unmöglich, wenn die wirksame Schicht δ ebenso dick wäre wie Δ . Denn zwei sich um $60 \mu\mu$ unterscheidende wirksame Schichten können nicht die gleiche Spannung aushalten und gleichmäßig weiterwachsen. Mindestens in Zone 2, also der Zone der normalen Formierung, muß $\Delta > \delta$ sein.

Damit fällt die ganze Annahme gleicher Dicke in sich zusammen.

Die Erklärung für das zunächst seltsame Verhalten der Schicht der Zone 2 ergibt sich aus der Ermittlung von δ/ϵ .

Bei 80 Volt ist δ/ϵ in wäßriger Lösung $6,3 \mu\mu$, in absoluter Schwefelsäure dagegen $10,2 \mu\mu$. Beim schnellen Abspülen und Wiedereinschalten ändert sich das in der Schwefelsäure hergestellte δ/ϵ kaum und ist dann in wäßriger Lösung imstande, etwa 126 Volt auszuhalten. Erst bei dieser Spannung beginnt also die Weiterformierung der Zone 1 und das Weiterwachsen von Δ_1 , das inzwischen von Δ_2 um $60 \mu\mu$ überflügelt worden ist. Fig. 3 läßt dieses Verhalten klar hervortreten.

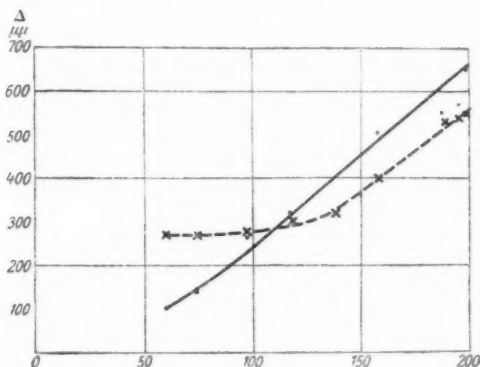


Fig. 3.

Es liegt also kein Grund vor, von der bisherigen Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante ϵ der wirksamen Schicht von 1 nicht sehr verschieden ist, abzugehen. Danach wäre also die feste Schicht Δ etwa 10—40mal so dick wie die wirksame Schicht.

Der formierende Strom bewirkt dreierlei:

- a) Bildung der wirksamen Schicht,
- b) Bildung der festen Schicht,
- c) Entwicklung freien Sauerstoffs.

Von diesen drei Vorgängen sind nach den vorstehenden Versuchen a und b von allen Variablen unabhängig, fest miteinander gekoppelt, derart, daß für jedes Sauerstoffatom, das die Gasschicht verstärkt, eine ganz bestimmte Anzahl Sauer-

stoffatome die feste Schicht verstärken müssen. Der Quotient $(a + b) : c$ dagegen ist in weiten Grenzen mit der Stromdichte, der Temperatur und dem Elektrolyten veränderlich.

Der Nachweis, daß A vom Elektrolyten unabhängig ist, führt zu der Annahme, daß auch die chemische Zusammensetzung der Schicht vom Elektrolyten unabhängig ist. Die Schicht muß also entweder aus Hydroxyd oder aus Oxyd bestehen. Im folgenden wird die zweite Annahme beibehalten werden.

4. Sauerstoffentwicklung. Porosität der festen Schicht.

Zur Messung der Gasentwicklung wurde das Tantalblech in einem großen Glasgefäß auf einen als Stromzuführung dienenden, bis auf ein kurzes freies Ende isolierten Tantaldraht aufgesetzt und durch einen darüber gestülpten Glastrichter festgehalten. Dieser führte in ein kalibriertes Glasrohr mit Hahn, das durch Ansaugen zusammen mit dem Trichter mit dem Elektrolyten, 0,05 n. KNO_3 , gefüllt werden konnte.

Zwei Platinelektroden waren seitlich oberhalb des Trichters angeordnet. Vom Tantalblech aufsteigender Sauerstoff wurde durch den Trichter in das kalibrierte Rohr geleitet und dort gemessen. Das Tantalblech wurde vor und nach jedem Versuche gewogen. Die Formierung wurde stets bis zum dritten Rot durchgeführt. So ergab sich folgendes:

Tabelle VIII.

1. Stromdichte Milliamp./qcm	0,322	0,644	1,29	8,07	Mittel
2. Gewichtszunahme des Tantalbleches	4,7	4,2	4,1	4,4	4,35
mg					
3. Aufgefangener Sauerstoff	4,16	1,61	2,98	0,79	—
mg					
4. Gesamter Sauerstoff aus der Elektrizitätsmenge	14,15	7,15	8,76	6,66	—
mg					
5. Summe 2 + 3	9,86	6,01	7,08	5,19	—
6. Differenz 4 — 5	4,29	1,14	1,68	1,47	—
7. Quotient $\frac{2}{3}$	0,332	0,585	0,468	0,661	—
8. Gradient a Volt/Min.	2,79	10,25	19,0	152	—
9. $\frac{\text{Gradient } a}{\text{Stromdichte}}$	8,66	15,9	14,7	18,9	—
10. Quotient $\frac{2}{3}$	26,1	27,2	31,4	28,6	28,3

Die Tabelle zeigt, daß die stets zur gleichen Gewichtszunahme führende, also stets gleiche Dicke der festen Schicht von $770 \mu\mu$ die gleiche Menge Sauerstoff enthielt. Die Porosität der festen Schicht ist von der Formierungsstromdichte unabhängig. Das Tantalblech hatte eine Oberfläche von 124 qcm , die Dichte von Ta_2O_5 ist $7,53$. Wäre die feste Schicht kompakt, so müßte sie

$$124 \cdot 0,77 \cdot 10^{-4} \cdot 7,53 \frac{90}{453} = 14,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Sauerstoff enthalten. Da sie im Mittel $4,35 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ enthält, ist ihre Raumerfüllung

$$100 \cdot \frac{4,35}{14,8} = 29,4\%.$$

Daß die Summe der Reihen 2 und 3 von der theoretischen Sauerstoffmenge um so mehr abweicht, je geringer die Formierungsstromdichte, je größer also die Formierungsdauer ist, rührt daher, daß um so mehr Sauerstoff durch Diffusion im Elektrolyten verschwindet, je länger die Formierungsdauer und je kleiner die Stromdichte ist.

Da die Dicke der festen Schicht und die der Gasschicht durch die Formierungsspannung eindeutig bestimmt sind, wird die maximal mögliche Geschwindigkeit erreicht, wenn der Strom überhaupt keinen freien Sauerstoff entwickelt. Das Verhältnis: (Gewichtszunahme):(gesamten Sauerstoff aus der Elektrizitätsmenge) gibt also den Wirkungsgrad der Formierung an (Reihe 7).

Reihe 8 ist der Gradient a oder

$$\frac{\text{Spannungszunahme}}{\text{Zeit}}$$

Teilt man dieses durch die Stromdichte, so ergibt sich

$$\frac{\text{Spannungszunahme}}{\text{Zeit} \cdot \text{Stromdichte}} = \frac{\text{Spannungszunahme}}{\text{Elektrizitätsmenge pro qcm}}$$

Teilt man diesen Quotienten weiter durch den Wirkungsgrad (Reihe 7), so erhält man die maximal mögliche Spannungszunahme pro Milliamp./Min. pro qcm (Reihe 10). Diese muß von der Formierungsstromdichte unabhängig sein, was in Anbetracht der Unsicherheit der Wägungen der Reihe 2 befriedigend der Fall ist.

Danach ist der maximal mögliche Gradient a bei

$$\frac{1 \text{ Milliamp.}}{\text{qcm}} = 28,6 \frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$$

Dieser Wert gilt aber zunächst nur für das benutzte Blech in dem bei den Versuchen vorliegenden Zustand.

5. Einfluß der Vorbehandlung des Tantals.

Welchen Einfluß die Vorbehandlung auf die Formierungsgeschwindigkeit hat, wurde am Schluß der Versuche besonders festgestellt. Die Formierung wurde dabei stets mit 2 Milliamp./qcm in 0,05 n. KNO_3 bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die Versuche ergaben, daß, während der Gradient a des unveränderten Tantals bei 40—45 Volt/Min. liegt, er infolge von Wasserstoffaufnahme auf etwa 100 Volt/Min. in die Höhe schnellte.

Daß Tantal gierig Wasserstoff aufnimmt und damit eine sehr spröde Verbindung bildet, ist bekannt.

Ob bei diesen, über die eben berechnete „maximal-mögliche“ Formierungsgeschwindigkeit weit hinausgehenden Gradienten a , die Raumerfüllung der festen Schicht geringer, oder ob das Verhältnis $\Delta:\delta$ ein anderes ist, konnte noch nicht festgestellt werden.

Jedenfalls zeigen die Versuche, daß bei der Messung des Gradienten a auf die Vorbehandlung des Tantals der größte Wert zu legen ist.

6. Gradient a .

Wenden wir uns nunmehr dem Einfluß der einzelnen Variablen auf den Gradienten a zu. Da ist zunächst der schon wiederholt gestreifte Einfluß der Stromdichte. Tab. VIII und die folgende Tab. IX zeigen übereinstimmend, daß der Wirkungsgrad der Formierung mit zunehmender Stromdichte anfangs rasch, später langsamer zunimmt.

Tabelle IX.

Stromdichte	$\frac{\text{Milliamp.}}{\text{qcm}}$	{	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
Gradient a	$\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$						
Gradient a		{	5,93	20,0	40,3	103,7	227
Stromdichte							
Wirkungsgrad		{	11,86	20,0	20,15	25,9	28,4
			31,2	52,7	58,1	68,2	74,8 %

Der Vergleich zwischen dem Tantalblech und dem Tantalstab ergab für letzteren als maximal möglichen Gradienten α :

$$38 \frac{\text{Volt}}{\text{Min.}} \text{ für } \frac{1 \text{ Milliamp.}}{\text{qcm}}.$$

Damit wurde der Wirkungsgrad der Tab. X und der der folgenden Tabellen berechnet.

Aus der Abnahme des Wirkungsgrades mit der Stromdichte entsteht die Frage, ob der Wirkungsgrad zugleich mit der Stromdichte Null wird, oder schon früher, so daß man mit sehr geringen Stromdichten an Tantal dauernd Sauerstoff entwickeln kann, ohne daß es sich formiert. Die folgenden Versuche zeigen, daß letzteres in der Tat der Fall ist.

1. Das Tantalblech mit 124 qcm wirksamer Oberfläche wurde mit 20 Milliamp. = 0,161 Milliamp./qcm in 0,05 n. KNO_3 -Lösung bei Zimmertemperatur belastet.

Es ergab sich:

Einschaltungsdauer in Min.	Spannung in Volt
1	1,6
12	2,0
60	2,3
80	2,3
120	2,4

Einige Minuten nach dem Einschalten begann sichtbare Sauerstoffentwicklung. Der langsame Anstieg der Spannung über 2,1 Volt hinaus wurde dadurch hervorgerufen, daß die am Tantal überall haftenden Sauerstoffblasen den Querschnitt des Elektrolyten über dem Tantal verringerten. Wurde das Blech erschüttert, so daß die Blasen in die Höhe stiegen, so sank die Zellenspannung wieder auf 2,1 Volt.

Die Stromdichte, bei der die Passivität des Tantals in die Formierung übergeht, ist sehr von der Oberflächenbeschaffenheit und Vorbehandlung des Tantals abhängig.

Die Untersuchung dieser Passivität liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Die folgende Tabelle X gibt die Abhängigkeit des Gradienten α von der Konzentration des Elektrolyten für KNO_3 und CH_3COOK wieder. Die Formierungsstromdichte war überall 2 Milliamp./qcm.

Tabelle X.

1. KNO_3 .

t	$^{\circ}\text{C}$	15,7	17,3	17,4	19,0	21,0	20,2	19,5	18,3
Widerstand bei 20°C	Ohm, cm	6,25	10,75	19,2	35,4	55,6	125	234	453
Gehalt in 100 ccm Lösung	g								
Gradient α	$\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$	42,7	46,7	46,5	49,5	39,1	43,0	49,0	46,9

2. CH_3COOK Zimmertemperatur.

Widerstand bei 20°C	Ohm, cm	21,0	7,7	10,7	13,7	27,5	55,0	110,0	200
Gehalt in 100 ccm Lösung	g								
Gradient α		47	47	54	40	40	59	42	54

Die Tab. X zeigt, daß bei KNO_3 und CH_3COOK der Gradient α von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig ist. Die Frage, ob dieses bei allen Elektrolyten der Fall ist, wird später erörtert werden.

Die Unabhängigkeit des Gradienten α von der Konzentration ist jedoch nur so lange vorhanden, als nicht sehr konzentrierte Lösungen verwandt werden, wie folgender Versuch mit Schwefelsäure zeigt: (bei 2 Milliamp./qcm):

Tabelle XI.

Konzentration	Gradient α
	$\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$
0,0093 n	47,0
0,05 "	48,0
0,20 "	47,0
1,05 " (5%)	49,0
20 "	51,0
65 "	60,0
84 "	96,0
92 "	120
100 "	240
103 1) %	36,0

1) Anhydridüberschuß.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt konzentrierte Phosphorsäure.

Daß in absoluter Schwefelsäure die Formierung anders verläuft als in verdünnter Lösung, wurde bereits bei Besprechung der festen Schicht gezeigt.

Der Einfluß der Temperatur auf den Gradienten a wurde in 0,05 n. KNO_3 mit 2 Milliamp./qcm bei sechs verschiedenen Temperaturen untersucht.

Es ergab sich

Tabelle XII.

t ° C	Gradient a gem.	Gradient a ber.	Wirkungsgrad in %
3	61,8	59,6	81,4
18,5	45,4	49,2	59,7
29,7	44,3	38,3	50,4
60,5	17,6	17,8	23,4
77,0	13,8	13,4	17,6
91,3	8,80	9,4	12,4

Die Änderung des Gradienten a läßt sich mit ziemlicher Näherung auf die empirische Formel bringen:

$$\text{grad } a = \frac{93\,000}{1550 + t^2}$$

Hiermit wurden die unter „berechnet“ angegebenen Werte gewonnen.

Der Wirkungsgrad der Formierung, der unmittelbar angibt, welcher Bruchteil des Formierungsstromes der Bildung der beiden Schichten dient, zeigt, daß die Schichtbildung mit steigender Temperatur immer schwieriger wird und ein immer größerer Bruchteil des Stromes freien Sauerstoff entwickelt, ein für die Theorie der Formierung wichtiges Ergebnis.

An einer Anzahl weiterer Elektrolyte der Konzentration 0,05 n. wurden die Gradienten a für 0° C und 100° C ermittelt und ihr Quotient gebildet. Die Stromdichte war überall 2 Milliamp./qcm.

Die Abnahme des Gradienten a mit zunehmender Temperatur verläuft in den meisten Elektrolyten nicht nach einer quadratischen Funktion wie bei KNO_3 , sondern nahezu linear.

Tabelle XIII.

Elektrolyt	Grad. a bei 0° C	Grad. a bei 100° C	Quotient
KNO ₃	62	8,05	7,7
KMnO ₄	31,5	4,8	6,6
Na ₂ B ₄ O ₇	45	10,5	4,3
Heptyls. Na	56	22	2,55
K ₂ Cr ₂ O ₇	39	24,5	1,6
absolute Schwefelsäure	240	94	2,55

Tab. XIII leitet zu dem Einfluß des Elektrolyten auf die Formierungsgeschwindigkeit über. Dieser wurde an 20 verschiedenen Elektrolyten in 0,05 n. Lösung mit 2 Milliamp./qcm bei Zimmertemperatur untersucht. Die Reihe der Elektrolyte wurde mit den Messungen dreimal durchlaufen, um Unregelmäßigkeiten der Vorbehandlung abzuschwächen.

Die folgende Tab. XIV enthält die Ergebnisse, und zwar ist in sie der Gradient a für die vier Spannungen 25, 50, 100, 150 Volt eingetragen. Die Elektrolyte lassen sich in drei Gruppen teilen. In der ersten nimmt der Gradient a mit steigender Spannung zu, in der zweiten ist er konstant, in der dritten nimmt er mit steigender Spannung ab.

In der Gruppe 1 befinden sich gleichzeitig die größten, in der Gruppe 3 die kleinsten Gradienten.

Der Gradient sinkt bei Na₂WO₄ bis auf 2,5. Das heißt in diesem Falle entwickeln 96,7% des Formierungsstromes entweichenden Sauerstoff und 3,3% bilden die beiden Schichten, während die entsprechenden Zahlen, z. B. bei Na₂SO₄, 54% und 46% sind.

Die Ursachen dieser seltsamen Verschiedenheiten harren noch der Aufklärung. Dabei ist nicht zu vergessen, daß die Löslichkeit des Tantals hierbei keine Rolle spielt. Es ist in allen Fällen merklich unlöslich.

Es entsteht bei Betrachtung der Tab. XIV die Frage, welcher Elektrolyt bei Mischungen von Elektrolyten mit verschiedenem Gradienten a dem anderen seinen Gradienten aufzwingt.

Tabelle XIV.

Elektrolyt	Gradient a $\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$				Mittel
	bei 25 V.	bei 50 V.	bei 100 V.	bei 150 V.	
Gruppe I.					
H ₂ O ₂	42	47	50	62	—
KAgCy ₃	47	48	49	55	—
Gruppe II.					
K ₂ ZnCy ₄	49	47	49	55	50
Heptyls. Na. . .	49	50	48	50	49
Na ₂ SO ₃	42	44	42	49	44
H ₂ SO ₄	41	42	39	46	42
K ₂ CdCy ₄	38	39	38	43	40
CH ₃ COONa . . .	38	38	40	41	39
K ₂ HgCy ₄	37	33	31	39	35
KNO ₃	38	40	35	29	35
K ₂ CrO ₇	29,2	29,3	—	—	29,3
Gruppe III.					
KCN	31	28	26	22	—
Na ₂ B ₄ O ₇	27	23	17	18	—
H ₃ PO ₄	26	24	21	20	—
Na ₂ MoO ₄	26	23	16	13	—
NaPO ₃	24	9,2	6,2	6,2	—
KMnO ₄	22	—	—	—	—
KH ₂ Sb ₂ O ₇ . . .	16	7,2	5,0	3,3	—
NaOH	15	14	13	12	—
Na ₂ WO ₄	8,1	3,5	2,5	—	—

Die Versuche darüber werden mit heptylsaurem Natrium und NaPO_3 ausgeführt.

Sie ergeben folgendes:

(0,05 n Lösungen, 2 Milliamp./qcm).

Tabelle XV.

Elektrolyt	Gradient a $\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$	
	bei 50 V.	bei 100 V.
1. Heptyls. Na	72	72
2. 60 ccm heptyls. Na + 10 ccm NaPO_3	46	24
3. 60 " " " + 20 " "	19	8,6
4. NaPO_3	19	12

Die Werte liegen höher als in Tab. XIV, weil der Stab inzwischen mit Wasserstoff behandelt war.

Nach Tab. XV zwingt NaPO_3 sehr bald seinen geringeren Gradienten dem heptyls. Na auf.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Übersicht über die verschiedenen Erscheinungsgruppen der elektrolytischen Ventilwirkung gegeben.

2. Beim Tantal besteht zwischen der Dicke der bei der Formierung gebildeten festen (Oxyd-) Schicht und der der wirksamen Schicht (Gasschicht) eine feste, nur von der Dicke beider Schichten abhängige, von der Formierungsstromdichte, dem Elektrolyten, der Temperatur unabhängige Beziehung.

3. Die Dicke der festen und die der wirksamen Schicht sind jedoch nicht identisch.

4. Die Raumerfüllung der festen Schicht beträgt etwa 30 %.

5. Es wird der Begriff Wirkungsgrad der Formierung entwickelt.

6. Der Wirkungsgrad der Formierung

a) nimmt mit steigender Formierungsstromdichte erst schneller, dann langsamer zu. Bei sehr geringer Stromdichte besteht Passivität;

b) ist von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig, solange die Konzentration nicht sehr groß wird;

c) nimmt mit steigender Temperatur ab;

d) ist vom Elektrolyten in einer Weise abhängig, für die sich noch keine Gesetzmäßigkeiten ergeben haben.

(Eingegangen 28. Februar 1921.)

4. *Über Lumineszenz von festen Lösungen;* *von Gerhard C. Schmidt.*

Im Jahre 1896¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß eine große Anzahl von Anilinfarbstoffen, die, soweit bekannt, in keinem flüssigen Lösungsmittel fluoreszierten, zu leuchten vermögen, wenn man sie in gewisse organische Substanzen, wie Gelatine, Zucker, Amide, z. B. Succinamid, Benzamid usw. und Säuren, z. B. Benzoesäure, Phtalsäure usw. bettet. Ich faßte diese Präparate als feste Lösungen im Sinne van't Hoff's auf, d. h. als erstarrte Lösungen. Zugunsten dieser Annahme sprach die Tatsache, daß dieselben Farbstoffe auf Wolle, Papier und Seide, wobei wir es unzweifelhaft mit Adsorptionen zu tun haben, nicht leuchteten.

Es erhebt sich zunächst die Frage: Wie unterscheidet sich eine feste Lösung von einer Adsorption? Ich stelle mir vor, daß bei dem letzteren Vorgang der adsorbierte Stoff nur an der Oberfläche sich anlagert, ohne in das Innere hineinzudringen; bei der festen Lösung dagegen bildet der fremde Stoff einen Bestandteil des Kristallgitters oder, falls wir es mit einem amorphen Körper als Lösungsmittel zu tun haben, ist der gelöste Stoff in diesem ebenso verteilt, wie in einem flüssigen Lösungsmittel. Die Gesetze sind für beide Vorgänge ganz verschieden. Für die feste Lösung gilt das Henry-Nernstsche Verteilungsgesetz, d. h. es verteilt sich der Stoff A zwischen dem flüssigen Lösungsmittel B und dem festen Stoff C , mit dem er eine feste Lösung bildet, derart, daß $K_B/K_C = \text{Konst.}$ ist, wo K_B bzw. K_C die Konzentration von A in B bzw. C bedeuten. Bei der Adsorption dagegen ist bei geringen Konzentrationen $K_B^n/K_C = \text{Konst.}$, wo n Konst. ist, und von einer gewissen Konzentration aus ist die Konzentration von A in C

1) G. C. Schmidt, Wied. Ann. 58. S. 103. 1896.

unabhängig von der Konzentration von A in B ; es ist jetzt der Sättigungspunkt erreicht.

Um nun zu prüfen, ob tatsächlich die gelösten Stoffe sich in bezug auf Lumineszenz anders verhalten als die adsorbierten, habe ich eine große Anzahl von Präparaten hergestellt, von denen die Adsorptionsisothermen bereits gemessen sind, bei denen also kein Zweifel obwalten kann, daß hier der Farbstoff sich nur an der Oberfläche niederschlägt. Als Farbstoffe kamen zur Verwendung: Modebraun, Bismarckbraun, Chinolingelb, Kongorot, Ponceaurot, Eosin, Wasserblau, Methylenblau, Methylviolett und Nigrosin. Als adsorbierende Stoffe wurden gewählt: Knochenkohle, Rohrkohle, SrCO_3 , SrSO_4 , SiO_2 , K_2SO_4 und Harnsäure. Die Gründe, welche zugunsten dieser Auswahl sprachen, waren folgende. Daß Kohle und SiO_2 die Farbstoffe nur absorbieren, ist sicher. Bismarckbraun und Chinolingelb und Ponceaurot färben nach Marc und Wenk¹⁾ K_2SO_4 stark; nach Marc²⁾ werden ferner Bismarckbraun und Methylviolett von Harnsäure, Ponceaurot von BaSO_4 und BaCO_3 , Methylviolett von SrCO_3 aufgenommen. In allen diesen Fällen hat man es, wie aus den Adsorptionsisothermen hervorgeht, ausschließlich mit Adsorptionen zu tun.

Behufs Darstellung der Präparate wurden die Adsorbentien mit den wässerigen Lösungen der Farbstoffe übergossen und nach einiger Zeit filtriert; nach dem Trocknen mit Fließpapier wurden sie noch 1—2mal mit Wasser ausgewaschen, nochmals mit Fließpapier und darauf bei gelinder Wärme getrocknet. Untersucht wurden die Präparate mit Hilfe der Uviolampe, einer gewöhnlichen elektrischen Lampe oder des Phosphoroskops. In keinem Fall war auch nur eine Spur einer Fluoreszenz zu beobachten. Wir können daher schließen:

Bisher ist kein Fall beobachtet worden, wo ein Stoff, der unzweifelhaft adsorbiert ist, fluoresziert.³⁾

1) R. Marc u. W. Wenk, Zeitschr. f. physik. Chem. **68**. S. 109. 1910.

2) R. Marc, Zeitschr. f. physik. Chem. **81**. S. 652. 1913.

3) Es wäre möglich, daß ein Stoff, der im festen Zustand fluoresziert, dies ebenfalls im adsorbierten Zustand tut. Ein derartiger Fall ist aber bisher nicht bekannt.

Daß die gewählten Farbstoffe, in andere Stoffe gebettet, zu leuchten vermögen, geht aus der folgenden Tabelle hervor, die sich auf das Phosphoreszenzlicht bezieht.

Gelöster Stoff	Gelöst in Gelatine	Gelöst in Phtalsäure
Modebraun . .	intensiv hellrot	intensiv hellrot
Bismarckbraun .	intensiv rot	rot
Chinolingelb . .	Spur	gelblich
Kongorot . . .	Spur	grünlich
Ponceaurot . .	—	rot
Eosin	intensiv grün	grünlich
Methylenblau .	rot	intensiv rot
Methylviolett .	intensiv rot	intensiv rot

Aus dem Vorhergehenden geht somit hervor, daß ein- und derselbe Farbstoff in dem einen Fall leuchtet und in dem anderen Fall diese Eigenschaft nicht besitzt; die Versuche zeigen weiter, daß letzteres eintritt, wenn unzweifelhaft eine Adsorption vorliegt. Aber sehr beweisend zugunsten der Auffassung, daß wir es bei den leuchtenden Präparaten mit festen Lösungen zu tun haben, sind sie nicht, denn es läßt sich ja immer noch der Einwand erheben, daß es für die Fluoreszenz gleichgültig ist, ob Adsorption oder feste Lösung vorliegt und daß die Präparate, welche nicht leuchten, dies nur deswegen tun, weil der im großen Überschuß befindliche Stoff das Leuchten vernichtet. Auch bei Flüssigkeiten findet man ja häufig den Fall, daß ein- und derselbe Stoff in dem einen Lösungsmittel leuchtet, in dem anderen dagegen nicht.

Um diesen Einwand zu entkräften, habe ich versucht, ob es nicht möglich sei, *ein- und denselben* Stoff einmal als Lösungsmittel in der festen Lösung und dann als Adsorbens mit ein- und demselben Farbstoff zu benutzen. Zu diesem Zweck wählte ich die in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Benzoesäure, die sich in der Hitze dagegen leicht löst. Zur Gewinnung der festen Lösungen wurden in der Hitze gesättigte Lösungen von Benzoesäure in Wasser hergestellt, mit einer Spur des Farbstoffs versetzt und schnell abgekühlt. Es schied sich der größte Teil der Benzoesäure aus; nachdem sie von der Lösung durch Filtrieren getrennt war, wurde sie zweimal mit kaltem Wasser

abgewaschen, um den lose anhaftenden Farbstoff zu entfernen, dann zwischen Fließpapier gepreßt, bis das Papier trocken blieb und schließlich bei 30° im Exsikkator getrocknet.

Die Adsorption wurde auf folgende Weise gewonnen. Benzoesäure wurde in kaltem Wasser aufgeschlämmt, mit einer Spur des Farbstoffs in der Kälte versetzt und ungefähr 5 Minuten damit in Berührung gelassen, filtriert, mit kaltem Wasser zweimal gewaschen und ebenso wie oben getrocknet. Der adsorbierende Körper hatte ungefähr ebenso lange mit dem Farbstoff in Berührung gestanden, wie die feste Lösung. Da alle Adsorptionsvorgänge augenblicklich vor sich gehen, so konnte man sicher sein, daß jedenfalls der größte Teil des Farbstoffs von der Oberfläche der Benzoesäure aufgenommen worden war. In allen Fällen war das Wasser, das durch den Filter gegangen war, viel schwächer gefärbt, als die ursprüngliche Lösung, ein Beweis, daß ein Teil des Farbstoffs von der Benzoesäure festgehalten wurde.

Beide Präparate sahen äußerlich völlig gleich aus, die mit Methylviolett schwach bläulich-violett, die mit Modebraun rötlich-gelblich. Sie unterschieden sich aber in bezug auf das Lumineszenzlicht sehr stark voneinander.

	Adsorption	Feste Lösung
Benzoessäure mit Modebraun . .	} an manchen Stellen schwach bläulich	intensiv rot
„ „ Methylviolett .		intensiv rotgelb

Die reine Benzoesäure fluoreszierte ebenfalls schwach bläulich; das Lumineszenzlicht bei der Adsorption (vgl. die Tabelle) rührt also sicher daher, daß entweder der Farbstoff sich an einzelnen Stellen nicht niedergeschlagen hatte oder daß der eine oder andere Kristall beim Trocknen usw. zerbrochen war.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor: *Wird ein passend gewählter Anilinfarbstoff nur an der Oberfläche von Benzoesäure niedergeschlagen, so fluoresziert er nicht, dringt er dagegen in das Innere ein und bildet mit der Benzoesäure ein homogenes Gemisch, so fluoresziert er. Offenbar haben wir es*

im ersten Fall mit einer Adsorption zu tun und im zweiten mit einer festen Lösung.

Noch in anderer Weise habe ich die Hypothese, daß wir es bei diesen lumineszierenden Körpern mit festen Lösungen zu tun haben, stützen können. Nach van't Hoff sind feste Lösungen „erstarrte Lösungen“. Es mußte somit möglich sein, diese fluoreszierenden Präparate auf einem ganz anderen Wege zu gewinnen, nämlich durch Erstarrenlassen der flüssigen Lösung. Um dies zu prüfen, wurde Benzoesäure geschmolzen und mit einer Spur von Methylviolett bzw. Modebraun versetzt. Die Farbstoffe lösten sich sofort und färbten die ganze Masse violett bzw. braun. Die Präparate wurden dann durch Abkühlen zum Erstarren gebracht und im Phosphoroskop untersucht. Sie waren homogen gefärbt, nirgends sah man weiße Kristalle der reinen Benzoesäure. Sie zeigten intensives rotes bzw. rotgelbes Phosphoreszenzlicht und unterschieden sich in nichts von den auf wässrigem Wege dargestellten. Ich möchte noch hinzufügen, daß man bei der Gewinnung sehr vorsichtig sein muß, nicht zu viel Farbstoff in die Lösung zu bringen, da sonst das Lumineszenzlicht abnimmt. Ein analoges Verhalten zeigen ja auch viele flüssige Lösungen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich somit: *Durch Erstarrenlassen des durch Temperaturerhöhung verflüssigten Gemisches von Benzoesäure mit einem passend gewählten Farbstoff erhält man stark lumineszierende Präparate; diese sind somit „erstarrte“, d. h. im Sinne van't Hoff's feste Lösungen.*

Diese Auffassung mußte noch eine kräftige Stütze erfahren, wenn es gelang, flüssige fluoreszierende Lösungen herzustellen, deren Lumineszenzlicht beim Erstarren sich nicht ändert. In der Tat konnten derartige Präparate leicht gewonnen werden, indem man eine Reihe organischer Substanzen, wie Benzoesäure, Phtalsäure, Benzamid usw. schmolz und eine Spur von Eosin, Fluoreszein usw. hinzufügte. Man erhielt so flüssige Lösungen, deren Fluoreszenzlicht ebenso intensiv war, wie das der wässrigen oder alkoholischen Lösungen; nach dem Erstarren fluoreszierten diese Präparate weiter. Man erhielt also auf diese Weise einen ganz kontinuierlichen Übergang einer fluoreszierenden flüssigen Lösung in eine fluoreszierende feste Lösung.

In einer Reihe von Fällen konnte die Ausdehnung des Fluoreszenzlichts gemessen werden. Die nachfolgende Tabelle enthält die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden in flüssiger Lösung; in fester Lösung wurde nur die Farbe des Lumineszenzlichts mit Hilfe des Phosphoroskops festgestellt; das Fluoreszenzlicht war, soweit mit dem bloßen Auge geschlossen werden konnte, mit dem Phosphoreszenzlicht identisch.

Fluorescein.

Lösungsmittel	Flüssige Lösung		Feste Lösung Phosphoreszenz
	Absorption	Fluoreszenz	
Wasser	495—465 $\mu\mu$	648—500 $\mu\mu$	—
Bernsteinsäure . .	von 490 an	schwach grünlich	hellgelb
Benzoessäure . .	von 535 an	662—542	grün
Phtalsäure . . .	von 490 an	648—500	grüngelb
Acetanilid . . .	von 550 an	680—555	schwach grüngelb
Benzamid	542—470	656—530	intensiv gelbgrün

Eosin.

Lösungsmittel	Flüssige Lösung		Feste Lösung Phosphoreszenz
	Absorption	Fluoreszenz	
Wasser	548—450 $\mu\mu$	670—548 $\mu\mu$	—
Benzoessäure . .	550—450	662—565	intensiv gelbgrün
Acetanilid . . .	600—440	656—598	gelb
Benzamid	600—440	656—572	intensiv gelbgrün

Fluorindin.

Lösungsmittel	Flüssige Lösung		Feste Lösung Phosphoreszenz
	Absorption	Fluoreszenz	
Wasser	656—606 $\mu\mu$ 595—560 535—525	662—632 $\mu\mu$	—
Benzoessäure . .	670—660 610—580 555—548		
	598—565	660—630	schwach rot
Benzamid	550—530		
	495—482 (schwach)	648—606	schwach rot

Eine Reihe von anderen Farbstoffen gab ebenfalls in flüssiger und fester Lösung Fluoreszenz, darunter auch Farb-

stoffe, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht fluoreszieren, so fluoreszierte z. B. Methylviolett, das in Wasser, Alkohol usw. nicht leuchtet, in flüssigem Phtalsäureanhydrid rötlich, in erstarrtem intensiv hellrot. Verschiedene Eosine gaben etwas verschiedene Leuchtfarben entsprechend der verschiedenen Absorption.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß *das Fluoreszenzlicht im flüssigen und festen Zustand im wesentlichen identisch ist*. Die Entstehung der Fluoreszenz oder die Zunahme der Fluoreszenzhelligkeit der festen Lösungen in den organischen Substanzen gegenüber den gewöhnlichen flüssigen Lösungen beruht hier nach nicht auf einem Wandern des Fluoreszenzstreifens aus dem Ultraviolett in den sichtbaren Teil des Spektrums, sondern darauf, daß die gewöhnlichen Lösungsmittel die Fluoreszenz vernichten. Wasser, Alkohol usw. vernichten die Fluoreszenz des Methylvioletts; Phtalsäure, Benzamid lassen sie dagegen bestehen.

Wie aus der Tabelle ferner hervorgeht, *gilt die Stokes'sche Regel*.

Bekanntlich ist es bis jetzt nicht gelungen, im flüssigen Zustand ein Nachleuchten zu beobachten, auch meine Versuche mit diesen geschmolzenen Präparaten verliefen ergebnislos.

Wie in der Einleitung auseinandergesetzt, gilt für die festen Lösungen das Henry-Nernstsche Verteilungsgesetz, d. h. es verteilt sich ein Stoff *A* zwischen einem flüssigen *B* und einem festen Lösungsmittel *C*, derart, daß $K_B/K_C = \text{Konst.}$ ist. Voraussetzung hierfür ist, daß der gelöste Stoff *A* in beiden Lösungsmitteln dasselbe Molekulargewicht besitzt und *B* in *C* und umgekehrt *C* in *B* nicht löslich sind. Ich habe noch eine Anzahl von Versuchen gemacht, um diese Gleichung auch für meine lumineszierenden Präparate zu verifizieren. Zu dem Zweck wurden in je 100 ccm Wasser mit wechselndem bekannten Gehalt an Methylviolett 1 g Benzoesäure gebracht, schnell erhitzt, bis sich alles löste und dann langsam abkühlen gelassen. In der Kälte schied sich bei weitem die größte Menge der Benzoesäure ab, gefärbt durch Methylviolett. Die Lösung wurde filtriert; die methylviolettthaltige Benzoesäure wurde zwischen Fließpapier so lange getrocknet, bis das letztere trocken blieb, darauf wurde das Präparat noch zweimal mit kaltem Wasser

gewaschen, wieder zwischen Fließpapier und schließlich im Trockenschrank getrocknet. Es wurde nun erwartet, daß sich der Farbstoff so zwischen der Benzoesäure und dem Wasser verteilen würde, daß das Verhältnis der beiden Konzentrationen konstant bleiben würde.

Um die Konzentration im Wasser zu ermitteln, wurden die Lösungen in passender Weise verdünnt bzw. eingedampft und dann mit dem Glanschen Photometer photometriert. Der Gehalt der Benzoesäure an Methylviolett wurde bestimmt, indem man abgewogene Mengen der Kristalle in Alkohol löste, — die Benzoesäure ist in Alkohol sehr leicht löslich —; diese Lösungen wurden ebenfalls so verdünnt, daß alle Lösungen nach dem Augenschein gleich tief gefärbt waren und zum Schluß wurden sie alle ebenfalls mit dem Glanschen Photometer photometriert. Aus den so bestimmten Konzentrationen und den bekannten zugesetzten Alkoholmengen ergab sich durch eine einfache Rechnung der Gehalt der Benzoesäure an Methylviolett. Die Bestimmung ist nicht sehr genau, aber eine bessere habe ich trotz verschiedener Versuche nicht gefunden. In der nachfolgenden Tabelle bedeuten K_1 die Konzentration des Wassers an Methylviolett vor dem Zusatz der Benzoesäure, K_2 die Konzentration des Wassers, nachdem sich der Farbstoff in der Benzoesäure niedergeschlagen hat, K_3 die von der Benzoesäure aufgenommene Menge an Methylviolett. Alle Angaben beziehen sich auf 100 g Wasser bzw. Benzoesäure.

Nr. der Lösung	K_1	K_2	K_3	K_1/K_3	K_2/K_3
1	0,0215	0,0173	0,492	0,044	0,035
2	0,0078	0,0071	0,171	0,046	0,041
3	0,00195	0,0019	0,0386	0,050	0,049
4	0,00156	0,00124	0,0330	0,047	0,0047
5	0,000475	0,00035	0,0144	0,033	0,024
6	0,000119	0,000042	0,0059	0,019	0,007

Faßt man den Vorgang als die Bildung einer festen Lösung auf, so müßte in jedem Augenblick das Verhältnis der Konzentration in Wasser zu dem in Benzoesäure konstant sein. In den konzentrierten wässrigen Lösungen ändert sich der Gehalt an Methylviolett durch die Aufnahme des Farbstoffs

seitens der Benzoesäure kaum; bei den verdünnten Lösungen ist dies in hohem Maße der Fall. Nach dem Henry-Nernst-schen Verteilungsgesetze müßte somit die Konzentration an Methylviolett in der zuerst sich bildenden festen Benzoesäure groß sein und darauf immer mehr abnehmen, je mehr die wässerige Lösung verarmt. Eine absolute Konstanz von K_1/K_3 wäre also nicht zu erwarten, aber diese starke Abnahme bei den verdünntesten Lösungen läßt sich auf diese Weise nicht erklären. Möglich ist es, daß das Molekulargewicht des Farbstoffes sich mit der Konzentration ändert, eine Annahme, die nicht unwahrscheinlich ist, da ja alle diese Farbstoffe ein sehr großes Molekulargewicht besitzen. Geben die Zahlen somit auch keinen zwingenden Beweis dafür, daß wir es bei diesen lumineszierenden Präparaten mit festen Lösungen zu tun haben, so sprechen sie auch nicht dagegen; die Konstanz von K_1/K_3 bzw. K_2/K_3 bei den konzentrierten Lösungen muß sogar zugunsten dieser Auffassung ins Feld geführt werden. Jedenfalls wird diese Hypothese durch die Gesamtheit der mitgeteilten Versuche sehr wahrscheinlich gemacht.

Wie in der Einleitung bemerkt, nehme ich an, daß bei der Bildung einer festen Lösung der Farbstoff in das Kristallgitter hineingeht. Man versteht hiernach, weswegen die anorganischen Kristalle sich im allgemeinen nicht anfärben lassen im Gegensatz zu den organischen, und ferner, daß von den letzteren die mit vielen Kohlenstoffatomen einen Vorzug in dieser Hinsicht besitzen gegenüber den einfach gebauten. Nach unseren Anschauungen über das Kristallgitter besteht dasselbe z. B. bei den NaCl aus den Ionen Na und Cl; in den Nitraten, Karbonaten usw. bilden die Ionen CO_3 und NO_3 ein geschlossenes Ganzes. Ebenso wird in der Benzoesäure die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ zusammengehören. Gehen nun in dem Chlornatriumkristall ein oder zwei Chlor- bzw. Natriumionen aus dem Kristallgefüge heraus, so ist die Lücke viel zu klein, als daß der Farbstoff da hineindringen kann. Entfernen sich dagegen ein oder zwei der großen Gruppen $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$, so kann die Lücke wohl so groß werden, daß sich der Farbstoff dort niederschlagen kann. Je größer also die in Betracht kommenden Gruppen sind, um so leichter wird sich eine feste Lösung bilden, was durch die Erfahrung gut bestätigt wird.

Die Farbstoffe sind alle Basen oder Säuren und man könnte daher die Vermutung aussprechen, daß es sich bei diesen fluoreszierenden Präparaten gar nicht um Lösungen handelt, sondern um chemische Umsetzungen. Hiergegen spricht, daß Stoffe, wie Gelatine, Zucker usw., die ebenso chemisch indifferent sind, wie Wasser und Alkohol, sich anfärben lassen.

Frl. Marke, welche mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, spreche ich meinen Dank hierfür aus.

Münster i. Westf., Physikal. Institut,
14. März 1921.

(Eingegangen 23. März 1921.)

5. *Über Zerstreuung und Beugung des Lichtes
durch Nebel und Wolken;
von R. Mecke.*

Während die Zerstreuung des Lichtes durch trübe Medien im Sinne der Rayleighschen Theorie (vgl. Anmerkung am Schlusse der Arbeit) experimentell und theoretisch eingehend untersucht worden ist, liegen für den Fall größerer Teilchen nur einige Arbeiten allgemeineren Inhalts vor. Abgesehen von den älteren Arbeiten von Clausius¹⁾ (Bläschentheorie) und Lord Rayleigh²⁾ sind hier nur die Arbeiten von Schuster³⁾ und Seeliger⁴⁾ zu erwähnen; beide behandeln das Thema jedoch rein vom astronomischen Standpunkt aus und gehen dadurch andere Wege. Eine eingehendere Behandlung dieser Frage der Lichtstreuung in trüben Medien *großer* Teilchen, hier angewendet auf den zumeist vorliegenden Fall des Nebels (Größenordnung ca. 1—30 μ Radius), dürfte aber schon deshalb von Interesse sein, da sie mutatis mutandis für die Theorie der Streuung der Röntgen- und γ -Strahlen in Betracht kommen dürfte. Denn m. E. wird gerade diese Analogie zwischen Röntgenlicht und gewöhnlichem bei der Untersuchung der Streuungs- und Absorptionserscheinungen dieser kurzwelligen Strahlen nicht genügend berücksichtigt. In dieser Arbeit sollen jedoch zuerst einmal die allgemeinen Formeln abgeleitet werden und daran anschließend eine Theorie der Beugungserscheinungen *räumlich* unregelmäßig angeordneter Teilchen und eine der Glorie gegeben werden, worüber ich auch kaum etwas in der Literatur gefunden habe.

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 76. S. 161. 1849.

2) Lord Rayleigh, Phil Mag. (5) 19. S. 375. 1885. Eine neuere Arbeit von A. Mallock beruht auf eigenartigen, theoretisch nicht begründeten Vorstellungen. Proc. Roy. Soc. London A 96. S. 267. 272. 1919.

3) A. Schuster, Astrophys. Journ. 21. S. 1—22. 1905.

4) H. Seeliger, Münch. Ber. 18. S. 201. 1888; Denkschriften Münch. Akad. 1887.

§ 1. Zerstreuung des Lichtes durch Reflexion und Brechung.

Die allgemeinen Grundbedingungen seien folgende: Auf eine Nebelschicht von der Dicke l und sehr großer Flächenausdehnung, welche im Kubikzentimeter N Tropfen vom Radius r enthalte, falle paralleles (weißes) Licht der Intensität J_0 senkrecht auf. Die Dichte und Tropfengröße des Nebels seien aber so beschaffen, daß $\frac{4}{3} N \pi r^3 \ll 1$ ccm und r groß gegen die Wellenlänge sei (d. h. $> 1 \mu$). Gesucht wird nun die Intensität J der die Nebelschicht verlassenden und der nach rückwärts zerstreuten Strahlen. Eine Absorption des Lichtes finde nicht statt, auch bleibe die Beugung zunächst noch unberücksichtigt. Das gesamte einfallende Licht wird also nur gestreut

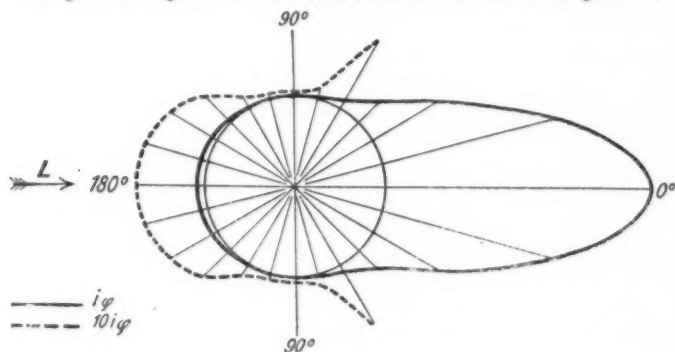


Fig. 1.

infolge der wiederholten Reflexionen und Brechungen an den Wassertropfchen, und zwar ist die Verteilung der Streuintensität auf die einzelnen Richtungen durchaus verschieden. Chr. Wiener¹⁾ hat in seiner umfangreichen Abhandlung über die „Helligkeit des klaren Himmels“ diese ungleichmäßige Verteilungsfunktion rings um den Tropfen herum eingehend von Grad zu Grad untersucht und ich habe seine errechneten Werte in Fig. 1 graphisch dargestellt, indem von der Kreisperipherie (die Oberfläche des Tropfens darstellend) aus längs den Radien die in die Raumwinkeleinheit²⁾ gestrahlte spezifische Inten-

1) Chr. Wiener, Nova Acta Halle 73. S. 1—240. 1900; 91. S. 1 bis 292. 1909.

2) Als Einheit ist stets der Raumwinkel 2π genommen!

sität i_φ der betreffenden Richtung in Einheiten der auffallenden Gesamtflächenhelligkeit $\pi r^2 J$ abgetragen wurde. Wie ersichtlich, wird weitaus der größte Teil des Lichtes nach vorn zerstreut, und zwar haben hieran die den Tropfen mit zweimaliger Brechung durchsetzenden Strahlen den größten Anteil.¹⁾ Addiert man nun die Intensitäten der einzelnen Richtungen für die Vorderseite und Rückseite des Tropfens getrennt, d. h. wertet man die beiden Integrale

$$\int_0^{\pi/2} i_\varphi \sin \varphi \, d\varphi \text{ (Vorderseite)} \quad \text{und} \quad \int_{\pi/2}^{\pi} i_\varphi \sin \varphi \, d\varphi \text{ (Rückseite)}$$

rechnerisch aus, so findet man, daß nach rückwärts, d. h. in die Raumwinkeleinheit 2π , nur $\beta = 0,0725$ des gesamt einfallenden Lichtes zerstreut wird, nach vorn hingegen $1 - \beta = 92,75$ Proz.

Von einer dünnen (ausgedehnten) Nebelschicht der Dicke dx , die den eingangs erwähnten Bedingungen genügt, wird nun bei homogener Verteilung der Tropfen vom einfallenden Licht der Betrag $1 - N\pi r^2 \cdot dx = 1 - \alpha \cdot dx$ unverändert hindurchgelassen, hingegen $(1 - \beta)\alpha dx$ nach vorn, $\beta\alpha dx$ nach rückwärts zerstreut. Da außerdem noch infolge der Zerstreuung Licht von beiden Seiten auf die Schicht fällt, so beträgt die Gesamtintensitätsänderung des Lichtes in Richtung der wachsenden x

$$(1) \quad \frac{dJ_v}{dx} = -\beta\alpha(J_v - J_r)$$

und analog für die Intensitätsabnahme in entgegengesetzter Richtung

$$(2) \quad \frac{dJ_r}{dx} = -\beta\alpha(J_v - J_r).$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich durch Addition und Subtraktion leicht integrieren. Nach Einführung der Grenzbedingungen, daß nämlich für $x = 0$, $J_v = J_0$ für $x = l$ hingegen $J_r = 0$ wird, findet man für die Gesamtflächenhelligkeit des den Nebel verlassenden Lichtes

$$(3) \quad J = \frac{J_0}{1 + \beta \cdot \alpha \cdot l}$$

und für das reflektierte Licht die Helligkeit

$$(3a) \quad J_1 = J_0 \cdot \frac{\beta \cdot \alpha \cdot l}{1 + \beta \cdot \alpha \cdot l}.$$

1) Vgl. meine Arbeit Ann. d. Phys. 62. S. 635. 1920.

Die Helligkeitsabnahme folgt somit *nicht* dem Exponentialgesetz der Absorption, sondern geht viel langsamer vor sich. Ferner ist zu beachten, daß obiger Ausdruck sowohl die Intensität des gleichmäßig zerstreuten, als auch die des unzerstreuten Lichtes enthält. Da nun, wie bereits erwähnt, von jeder dünnen Schicht der Betrag $1 - \alpha dx$ unzerstreut hindurchgelassen wird, so ist die Intensität des den Nebel unzerstreut verlassenden Lichtes $J_0 e^{-\alpha l}$ und die des zerstreuten

$$(4) \quad J_z = J_0 \left(\frac{1}{1 + \beta \cdot \alpha \cdot l} - e^{-\alpha l} \right).$$

Nur letzteres kommt für die Helligkeit einer Nebel- bzw. Wolkenschicht in Betracht. Schließlich tritt nun noch in den Gleichungen l nur in der Verbindung mit α als Veränderliche auf,

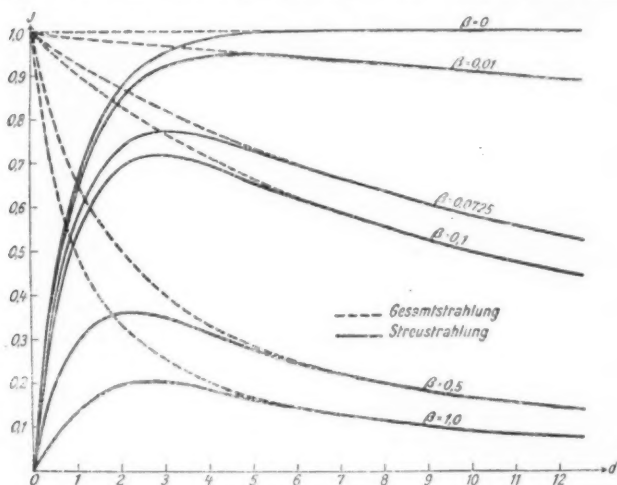


Fig. 2.

so daß es sehr zweckmäßig sein dürfte, den Ausdruck $\alpha \cdot l = Nr^2 \cdot l$ als die „Dichte“ des Nebels zu definieren, α wäre dann die „spezifische Dichte“, in die noch an Stelle von N bei Nebel die Masse m des pro ccm kondensierten Wasserdampfes eingeführt werden kann; es ist, wie leicht ersichtlich, $\alpha = \frac{3}{4} m/r$.

In Fig. 2 habe ich nun für verschiedene β zwischen den beiden Grenzwerten $\beta = 0$ und $\beta = 1$ den Intensitätsverlauf

der Lichtquelle [Gl. (3)] und des zerstreuten Lichtes [Gl. (4)] in Abhängigkeit von der Dichte der zerstreuen Schicht dargestellt. Während die Gesamtintensität der Lichtquelle stetig abnimmt, wächst die des zerstreuten Lichtes zunächst exponentiell stark an bis zu einem *Maximum*, um dann erst langsam (hyperbolisch) abzunehmen; die Maxima flachen sich mit abnehmenden β ab, ihr absoluter Wert steigt jedoch bis zum Grenzwert 1 an. Für den Fall der nach beiden Seiten hin gleich starken Zerstreuung ($\beta = \frac{1}{2}$) liegt das ziemlich stark ausgeprägte Maximum mit $J = 0,365 J_0$ bei der Dichte $d = 2,156$; beim Wassernebel bei $d = 3,02$ mit dem hohen Werte von $0,771 J_0$. Hierdurch erklärt sich die große Helligkeit leichtbewölkten Himmels, die Intensitätsabnahme wird erst bei großer Dichte (dunkle Regenwolken) beträchtlich.

Um das Folgende nun kürzer fassen zu können und dadurch leicht entstehende Irrtümer zu vermeiden, sei hier noch auf die genaue Definition der Begriffe des zerstreuten und unzerstreuten Lichtes hingewiesen. Für das zerstreute Licht ist *keine* Strahlenrichtung ausgezeichnet, die Nebelschicht kann vielmehr als homogene Fläche aufgefaßt werden, die nach *jeder* Richtung Strahlen der Intensität J , Gl. (4), aussendet. Zu bemerken ist allerdings, daß das Lambertsche Gesetz nur für den Fall der gleichmäßigen Zerstreuung ($\beta = \frac{1}{2}$) oder großer Schichtdicke streng gültig ist. Für *dünne* Nebelschichten und kleine φ tritt dann an Stelle der Gl. (4) die genauere Formel $\frac{J_0}{1 + \beta \alpha l} - [1 + \alpha l(1 - \beta - i_\varphi)] J_0 \cdot e^{-\alpha l}$, bei der eine geringe Abhängigkeit der Intensität von der Richtung besteht. Erst mit zunehmender Schichtdicke gleicht sich diese Verschiedenheit der Verteilung immer mehr aus. Für unzerstreutes Licht dagegen kommt nur eine *einzig*e Richtung, die der ursprünglichen Strahlen, in Betracht. Bei einem Vergleich der Intensitäten von zerstreutem und unzerstreutem Licht ist deshalb wohl zu beachten, daß obige Formeln die *spezifischen* Intensitäten wiedergeben, welche durch die Nebelschicht hindurch in den Raumwinkel 2π gestrahlt werden, Gl. (3) somit nur für eine unendlich ausgedehnte Lichtquelle gilt. Ist die Lichtquelle aber begrenzt und hat den Winkelradius φ , so gelangt unzerstreutes Licht der Intensität $J_0 e^{-\alpha l}$ nur in den Raumwinkel

$$2\pi \int_0^q \sin q \, dq = 4\pi \sin^2 \frac{q}{2} \sim \pi \sin^2 q,$$

die beiden zu vergleichenden Flächenhelligkeiten verhalten sich dann noch umgekehrt wie die Raumwinkel $2\pi : \pi \sin^2 q$.

Für die Beurteilung der Frage der Sichtbarkeit einer Lichtquelle durch eine Nebelschicht hindurch kommt nun nicht so die absolute Helligkeit in Betracht, da diese meistens ausreichend groß ist (Sonne, Mond), als vielmehr die relative gegenüber der Umgebung, d. h. der Kontrast gegeben durch $\frac{J - J_u}{J_u}$ ist maßgebend. Hier wäre er direkt durch das Verhältnis der Intensitäten von zerstreutem und unzerstreutem Licht unter Berücksichtigung der Ausdehnung der Lichtquelle gegeben. Es ist

$$K = \frac{2}{\sin^2 q} \cdot \frac{e^{-\alpha l}}{\frac{1}{1 + \beta \alpha l} - e^{-\alpha l}} \sim \frac{2}{\sin^2 q} e^{-\alpha l} (1 + \beta \alpha l).$$

Der Kontrast ist selbstverständlich für $d = 0$ am größten, sinkt aber mit wachsender Dichte sehr schnell infolge der Exponentialfunktion im Zähler, seine Abhängigkeit von β ist jedoch gering. Nimmt man nun an, daß das Auge einen Helligkeitsunterschied von 1 Proz. als solchen gerade noch wahrzunehmen vermag (Photometermessungen überschreiten kaum die Genauigkeit von 1 Proz.), so liegt die Grenze der Sichtbarkeit einer Lichtquelle von der Ausdehnung der Sonne durch ein zerstreues, nicht absorbierendes Medium bei etwa der Dichte $d = 17$ bis 18; wird diese Grenze überschritten, so verschwindet sie hinter einer gleichmäßig erhellten Wolkendecke der immerhin noch beträchtlichen Intensität $J = 0,448$, die erst mit wachsender Dichte langsam abnimmt. Ein weiteres Eingehen auf diese speziell meteorologischen Fragen liegt jedoch nicht im Sinne dieser Arbeit.

Es bleibt nur noch ein Wort über das nach rückwärts zerstreute Licht zu sagen übrig. Auch hier besteht ein Intensitätsmaximum, dessen Erklärung sich im wesentlichen an die bereits von F. Richarz¹⁾ gegebene anschließen läßt. Blickt

1) F. Richarz, Marburger Sitzungsber. 1912. S. 1 u. 5; Meteorol. Zeitschr. 25. S. 29. 1908; 29. S. 282. 1912; 31. S. 188. 1914.

man in Richtung der einfallenden Strahlen in den Nebel hinein, so sind *sämtliche* sichtbaren Teilchen von direkt einfallendem (und zerstreutem) Licht erleuchtet, blickt man jedoch schräg zur Strahlenrichtung, so sieht man zwar genau dieselbe Anzahl von Teilchen, aber nur ein Teil davon ist infolge der „Schattenwirkung“ davor liegender Tropfen vom direkten Licht getroffen. Mathematisch läßt sich dieses so entstehende Intensitätsmaximum folgendermaßen formulieren: Bei senkrechter Blickrichtung gelangt von jeder dünnen Nebelschicht αdx direktes Licht vom Betrage $J_0 \beta \alpha dx e^{-\alpha x}$ durch Reflexion¹⁾ ins Auge des Beobachters, bei schräger Richtung jedoch nur der Betrag $J_0 \beta \alpha dx e^{-2\alpha x}$. Integriert man beide Ausdrücke zwischen den Grenzen $x = 0$ und $x = l$, so entsteht in Richtung der einfallenden Strahlen ein Plus von $\beta/2 (1 - e^{-\alpha l})^2$, welches sich zu der allgemeinen Helligkeit des nach rückwärts reflektierten Lichtes gegeben durch Gl. (3a) hinzuaddiert, somit gilt für das Intensitätsmaximum die Gleichung

$$(5) \quad J = J_0 \beta \left[\frac{\alpha l}{1 + \beta \alpha l} + \frac{1}{2} (1 - e^{-\alpha l})^2 \right].$$

Fig. 3 zeigt die Resultate für verschiedene β wieder graphisch: die Absolutintensitäten zeigen nichts Bemerkenswertes, sie nehmen beide mit wachsender Dichte langsam und stetig zu und zwar fast parallel miteinander im konstanten Abstände $\frac{1}{2} \beta$, da $\beta/2 (1 - e^{-\alpha l})^2$ sehr schnell diesen Grenzwert annimmt. Wohl aber zeigt der Kontrast gegeben durch

$$\frac{(1 - e^{-\alpha l})^2 (1 + \beta \alpha l)}{2 \alpha l}$$

im Verlauf seiner Schaulinie ein beachtenswertes, ausgeprägtes Maximum bei verhältnismäßig geringer Dichte, nämlich für $\beta = \frac{1}{2}$ bei $d = 2,515$ mit 0,379 und für $\beta = 0,0725$ bei 1,418 mit 0,223. Die absolute Helligkeit des Intensitätsmaximums ist für diese Dichte $0,768 J_0$ bzw. $0,114 J_0$, die des zerstreuten Lichtes um $0,211 J_0$ bzw. $0,021 J_0$ geringer. Somit nimmt sowohl die absolute Helligkeit, als auch der Kontrast mit zunehmender Reflexionsfähigkeit des trüben Mediums zu. Die bessere Sichtbarkeit des sog. Heiligenscheins, dessen Erklärung

1) An Stelle von β ist richtiger i_{180° zu setzen. Nur der Einfachheit der Formeln halber ist diese kleine Vernachlässigung gemacht.

der des Intensitätsmaximums durchaus analog ist, auf *betauten* Wiesen usw. ist also einzig und allein auf Kosten der erhöhten Reflexion zu setzen und nicht, wie öfters angenommen wird, auf eine Linsenwirkung der Tautropfen.

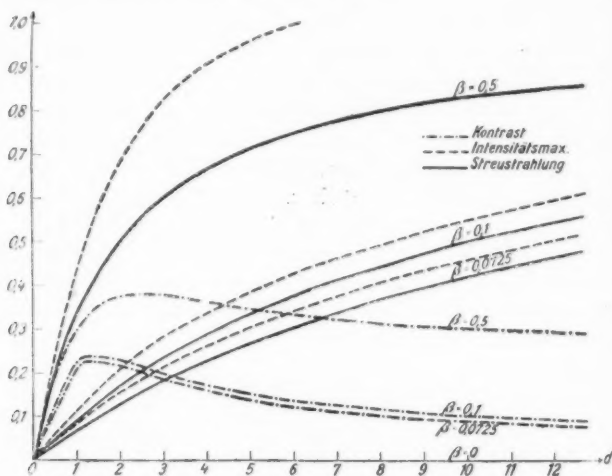


Fig. 3.

Bis jetzt war stets der Fall angenommen, daß das gesamte auf die Teilchen auffallende Licht zerstreut wurde. Der Vollständigkeit halber seien auch noch die Formeln abgeleitet, die gelten, wenn nur ein Teil des Lichtes zerstreut, der Rest hingegen von den Teilchen absorbiert wird. Dann kommen zu den Gleichungen (1) und (2) noch die Glieder $-\alpha J_v$ bzw. αJ_r hinzu, somit gilt:

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{dJ_v}{dx} = -\alpha J_v - \beta' \alpha (J_v - J_r), \\ \frac{dJ_r}{dx} = \alpha J_r - \beta' \alpha (J_v - J_r). \end{cases}$$

α ist der Anteil, der absorbiert wird, auch hier ausgedrückt in Einheiten der auf einen Tropfen auffallenden Gesamtintensität, $\beta' = (1 - \alpha)\beta$ ist wieder das nach rückwärts zerstreute Licht. Addition und Subtraktion ergeben:

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{d(J_v + J_r)}{dx} = -(2\beta' + \kappa) \alpha (J_v - J_r), \\ \frac{d(J_v - J_r)}{dx} = -\kappa \alpha (J_v + J_r), \end{cases}$$

aus welchen beiden Gleichungen sich $(J_v - J_r)$ durch Differentiation eliminieren läßt:

$$(7a) \quad \frac{d^2(J_v + J_r)}{dx^2} = (\kappa + 2\beta') \kappa \alpha^2 (J_v + J_r).$$

Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung lautet

$$(8) \quad J_v + J_r = A e^{\gamma \alpha x} + B e^{-\gamma \alpha x}.$$

Die Konstanten bestimmen sich aus den bekannten Grenzbedingungen, so daß man schließlich erhält:

$$(9) \quad J = \frac{4\delta J_0}{(1 + \delta)^2 e^{\gamma \alpha l} - (1 - \delta)^2 e^{-\gamma \alpha l}}$$

und für das reflektierte Licht bzw.

$$J_r = J_0 \frac{(1 - \delta^2)(e^{\gamma \alpha l} - e^{-\gamma \alpha l})}{(1 + \delta)^2 e^{\gamma \alpha l} - (1 - \delta)^2 e^{-\gamma \alpha l}},$$

wo nur noch zur Abkürzung gesetzt worden ist

$$(10) \quad \begin{cases} \gamma = \sqrt{\kappa(\kappa + 2\beta')}, \\ \delta = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa + 2\beta'}}. \end{cases}$$

Bei Vorhandensein einer Absorption gilt also an Stelle von Gl. (3) bzw. (3a) eine komplizierte Exponentialformel, was eine stärkere Intensitätsabnahme mit der Dichte bewirkt. Wesentlich neue Gesichtspunkte treten aber nicht auf.

§ 2. Zerstreuung des Lichtes durch Beugung.

Ich wende mich jetzt der Frage zu, inwieweit die *Beugung* die Streuungserscheinungen beeinflußt und dadurch eine Abänderung der im vorigen Paragraphen abgeleiteten Formeln erforderlich machen würde. Bis jetzt wurde ja stets angenommen, daß das Licht nur durch Reflexion und Brechung zerstreut würde, während bekanntlich auch die Beugung eine zerstreuende Wirkung besitzt. Zunächst sei wieder nur die *Gesamtintensität* berücksichtigt, welche von der ausgedehnten Nebelschicht durch Beugung in den Raumwinkel 2π gestrahlt wird, wobei noch einige wichtige Gesichtspunkte über das Wesen der Beugung wohl zu beachten sind.

Bei der Beugung des Lichtes durch eine kleine kreisrunde Öffnung vom Querschnitt πr^2 wird die gesamte auffallende Intensität $J\pi r^2$ durch die Öffnung hindurch zerstreut; unter Anwendung des Babinet'schen Prinzips von der Gleichheit der Beugungserscheinungen komplementärer Beugungsschirme folgt daraus ohne weiteres, daß auch beim Tropfen derselbe Betrag $J\pi r^2$ gestreut wird, d. h. genau so viel wie dies durch Reflexion und Brechung der Fall ist. Es besteht aber ein wesentlicher und sehr zu beachtender Unterschied zwischen beiden Erscheinungen. Während bei der Reflexion und Brechung das *auf* den Tropfen auffallende Licht zerstreut wird, geschieht dies bei der Beugung *zwischen* den Tropfen. Hieraus folgt denn sofort die Tatsache, daß die im vorigen Paragraphen abgeleiteten Formeln über die Streustrahlung [in Betracht kommen vornehmlich die Gl. (3), (3a) und (4)] ihre Gültigkeit im allgemeinen beibehalten können und nur dann zu modifizieren sind, wenn es sich um die Intensitätsverteilung des nicht durch Reflexionen oder Brechungen zerstreuten Lichtes $J = J_0 e^{-\alpha l}$ handelt. Dies steht auch mit der Bedingung im Einklang, daß die Beugung keine Änderung der Gesamtintensität hervorrufen darf, sondern nur ihre Verteilungsfunktion beeinflußt. Aus denselben Überlegungen braucht ferner eine Zerstreuung des gebeugten Lichtes durch Reflexion und Brechung nicht berücksichtigt werden, so daß eine Beugungserscheinung nur dann wahrgenommen werden kann, wenn ein *Intensitätsmaximum* besteht, die Lichtquelle also begrenzt ist. Da nun von jeder dünnen, nicht zu dichten¹⁾ Nebelschicht $2\alpha dx = 2N\pi r^2 dx$ des auffallenden Lichtes je zur Hälfte durch Reflexion und Brechung und durch Beugung zerstreut wird, so ist die Intensität der *nicht* als Streustrahlung den Nebel verlassenden Strahlen $J_0 e^{-2\alpha l}$. Durch Beugung entsteht somit eine Streuung vom Betrage $J = J_0 e^{-\alpha l} - J_0 e^{-2\alpha l} = J_0 e^{-\alpha l}(1 - e^{-\alpha l})$, welche aber nicht so weitgehend ist als erstere. Ihre Verteilungsfunktion, die nur durch sekundäre Beugung des gebeugten Lichtes ev. noch eine Änderung erfahren könnte, ist bei der gewöhnlichen Kleinheit der Beugungswinkel durch die bekannten Beugungsformeln gegeben und zwar können hier bei der Größe der Teilchen ohne

1) Bei zu großer spez. Dichte α des Nebels ist das Babinet'sche Prinzip nicht mehr gültig, unter normalen Umständen dürfte α aber stets klein sein.

Bedenken die aus dem Huygensschen Prinzip abgeleiteten Formeln benutzt werden. Für kreisrunde Teilchen lauten diese bekanntlich¹⁾

$$(11) \quad M' = J_0 \left(\frac{\pi r^2}{\lambda \cdot R} \right)^2 \left[\frac{2}{z} J_1(z) \right]^2,$$

wo $J_1(z)$ die Besselsche Funktion erster Ordnung ist, in der für $\frac{2\pi r}{\lambda} \sin \varphi$ wie üblich z gesetzt worden ist. Um aber für die durch Beugung hervorgebrachten Helligkeiten dieselben Einheiten zu benutzen, wie für die Streuung durch Reflexion und Brechung, ist obiger Ausdruck noch in folgenden abzuändern:

$$(11a) \quad M = J_0 2\pi^2 \cdot \frac{r^2}{\lambda^2} \cdot \left[\frac{2}{z} J_1(z) \right]^2.$$

Die Intensität der Beugungsstrahlen bei einer räumlichen, unregelmäßigen, aber homogenen Verteilung der gleich großen, beugenden Teilchen ist dann gegeben durch

$$(12) \quad J = J_0 \cdot 2\pi^2 \frac{r^2}{\lambda^2} \left[\frac{2}{z} J_1(z) \right]^2 e^{-\alpha l} (1 - e^{-\alpha l}),$$

sie wächst somit nicht wie bei der Flächenverteilung mit der Anzahl der Teilchen, sondern ist proportional der Exponentialfunktion $e^{-\alpha l} (1 - e^{-\alpha l})$, welche als einzige Variable die Dichte enthält (vgl. Fig. 4). Infolgedessen besitzt die Beugungserscheinung ein äußerst scharf ausgeprägtes Maximum ihrer Helligkeit bei $e^{-\alpha l} = \frac{1}{2}$, bzw. $d = 0,693$, vom Betrage $J = \frac{1}{4} M$ [vgl. Gl. (12)], so daß in Übereinstimmung mit der Erfahrung Beugungserscheinungen nur bei dünnen Medien gut sichtbar sind. Die Absolutintensität ist dann ferner noch proportional $2\pi^2 \frac{r^2}{\lambda^2}$, hängt also noch, abgesehen von der Richtung, von der Größe der Teilchen und der Wellenlänge ab. Erfolgt die Beugung aber in einem im Sinne des vorigen Paragraphen zerstreuen Medium, z. B. Nebel, so tritt noch Gl. (4) zur Gl. (12) additiv hinzu, und die relative Helligkeit des Beugungsbildes gegenüber der Umgebung wäre dann durch

$$(13) \quad K = M \cdot \frac{e^{-\alpha l} (1 - e^{-\alpha l})}{\frac{1}{1 + \beta \alpha l} - e^{-\alpha l}}$$

1) Vgl. R. Mecke, Ann. d. Phys. 62, S. 626. 1920.

gegeben. Der Kontrast ist für $d = 0$ am größten und nimmt bei größeren Dichten schnell ab (Fig. 4); das Optimum der Erscheinung läge daher als Kompromiß zwischen absoluter und relativer Helligkeit zwischen $d = 0$ und 0,693. Es hängt jedoch noch von einer ganzen Reihe anderer Umstände ab, vornehmlich von der Homogenität des Nebels und der Ausdehnung

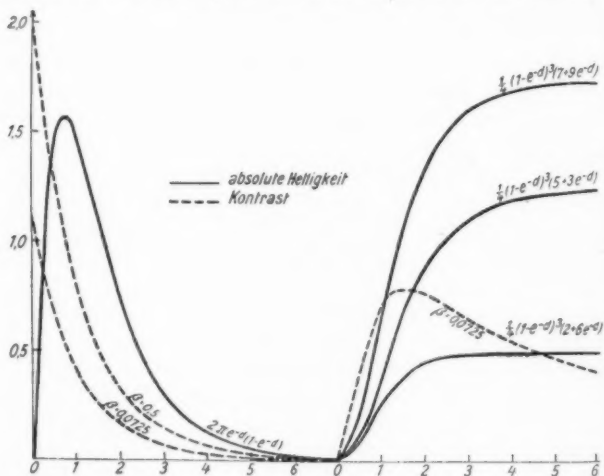


Fig. 4.

der Lichtquelle, welche beide die Reinheit der Beugungsfarben stark beeinflussen. Infolgedessen hat es auch keinen Zweck, die Grenze der Sichtbarkeit der Ringe mathematisch festzulegen, im allgemeinen läßt sich aber sagen, daß die Beugungsringe bei größeren Tropfen besser sichtbar sind als bei kleinen und die Erfahrung lehrt, daß der vierte Ring nur unter günstigen Bedingungen sichtbar wird. Von Interesse dürfte allerdings die Frage sein, wann der letzte Rest von Beugungserscheinung verschwindet, d. h. wann der Kontrast zwischen dem zentralen und hellsten Teil des Beugungsbildes und dem gleichmäßig zerstreuten Licht 1 Proz. beträgt. Diese Grenzdichte ist nahezu proportional dem Logarithmus von r/λ . Folgende kleine Tabelle gibt in Spalte 3 für verschiedene Tropfenradien diese Grenzdichte an, und zwar ist hierbei die mittlere Wellenlänge des

weißen Lichtes $0,571 \mu$ der Berechnung zugrunde gelegt. Wie ersichtlich, nimmt die Sichtbarkeit mit abnehmender Tropfengröße ab.

r/λ	r	d	d
50	28,5 μ	16,2	5,3
40	22,8 „	15,6	5,7
30	17,1 „	15,1	6,3
20	11,4 „	14,3	7,0
10	5,7 „	12,8	7,9
5	2,8 „	11,4	8,2
2,5	1,4 „	9,7	8,3

Die vierte Spalte gibt die Sichtbarkeitsgrenze für die Lichtquelle wieder, deren relative Helligkeit durch

$$(14) \quad K = \frac{2}{\sin^2 \varphi} e^{-2\alpha t} \frac{1}{\frac{1}{1 + \beta \alpha t} - e^{-\alpha t} [1 - M(1 - e^{-\alpha t})]}$$

gegeben ist, da, wie bereits gezeigt, unzerstreutes Licht den Nebel mit einem Betrage von $J_0 e^{-2\alpha t}$ verläßt. Infolge von Beugung wird also die Sichtbarkeitsgrenze, welche ohne Berücksichtigung derselben bekanntlich $d = 17$ bis 18 betrug, ganz erheblich herabgesetzt. Die Lichtquelle verschwindet schon bei rund der Dichte 6 bis 7 hinter dem zentralen Teil des Beugungsbildes, welches erst bei $d = 13$ bis 16 verblaßt: die Sonne „schleiert“. Bei kleinen Tropfen ist es jedoch hauptsächlich das durch Reflexion und Brechung gestreute Licht, das die Sichtbarkeit beeinflusst.

Naturgemäß wird die Beugung auch das auf der Rückseite des Nebels sich bildende Intensitätsmaximum beeinflussen und zwar in zweierlei Richtung: einerseits ändert sich durch die Beugung der einfallenden, primären Strahlung die Helligkeit und Intensitätsverteilung des Intensitätsmaximums, und andererseits gibt dieses Maximum wieder zur weiteren Beugung Veranlassung. Um die Theorie des so entstehenden, als sogenannte „Glorie“ bekannten Beugungsbildes mathematisch formulieren zu können, ist zunächst die Entstehungsweise des Intensitätsmaximums ganz allgemein zu fassen, indem von sämtlichen Strahlen, die auf eine Schicht dx des Nebels im Abstände x von seiner Oberfläche auffallen, stets die in die Blickrichtung fallenden bevorzugt sein sollen. Sie werden durch davorliegende

Teilchen nicht verdeckt und der Helligkeitszuwachs in dieser Richtung beträgt dann $\beta (1 - e^{-\alpha x}) \cdot \alpha dx$ der auffallenden Intensität. Somit ergibt sich für das *Intensitätsmaximum*¹⁾ aus dem Integral

$$J_0 \beta \int_0^l e^{-2\alpha x} (1 - e^{-\alpha x}) \cdot \alpha dx \text{ der Wert } \frac{1}{6} J_0 (1 - e^{-\alpha l})^2 (1 + 2e^{-\alpha l}).$$

Für die *reflektierten* Beugungsringe, wo der Intensitätszuwachs infolge der Richtungsänderung nur $\beta \cdot e^{-\alpha y} (1 - e^{-\alpha x}) \alpha dx$ beträgt, errechnet sich der Wert aus dem Doppelintegral

$$\beta M \cdot \int_0^x \int_0^l \alpha^2 e^{-2\alpha y} e^{-\alpha x} (1 - e^{-\alpha x}) dy dx$$

(Beugung an der Schicht im Abstände y , Reflexion an der im Abstände x von der Oberfläche sich befindenden Schicht). Es ist

$$(15) \quad J_1 = \frac{\beta \cdot M}{24} (1 - e^{-\alpha l})^3 (2 + 6e^{-\alpha l}).$$

Auch die Helligkeit des aus dem Intensitätsmaximum entstehenden Beugungsbildes läßt sich in ganz analoger Weise bestimmen:

$$J_2 = \frac{\beta \cdot M}{24} (1 - e^{-\alpha l})^3 (5 + 3e^{-\alpha l}).$$

Beide Ringsysteme, das letztere etwa doppelt so hell als das reflektierte, überlagern sich nun zu der Gesamtintensität

$$(16) \quad J = J_0 \cdot 2\pi^2 \cdot \frac{r^3}{\lambda^2} \left[\frac{2}{\alpha} \cdot J_1(z) \right]^2 \cdot \frac{\beta}{24} (1 - e^{-\alpha l})^3 (7 + 9e^{-\alpha l}).$$

Während diese absolute Helligkeit sehr bald ($d = 5$ bis 6 , Fig. 4) ihrem Grenzwerte $\frac{7}{24} \cdot M \cdot \beta$ zustrebt, besitzt die relative bei etwa $d = 1,5$ einen Höchstwert (Fig. 4), wie in ähnlicher Weise bereits beim Intensitätsmaximum gezeigt worden ist (Fig. 3). Dieses selbst ist aber infolge der Beugung auf ca. $\frac{1}{6}$ des Wertes gesunken, der sich ergab, wenn die Beugung vernachlässigt wurde.

1) Wird die Beugung nicht berücksichtigt, so führt das Integral

$$J_0 \beta \int_0^l e^{-\alpha x} (1 - e^{-\alpha x}) dx$$

auf den bereits bekannten Wert [Gl. (5)] $\frac{1}{2} \beta (1 - e^{-\alpha l})^2$.

Bei der Ausmessung der Glorie haben sich nun einige Unstimmigkeiten ergeben, indem die Beugungsformel auf die einzelnen Ringe angewendet, verschiedene Werte für die Tropfenradien lieferte. Ihre zwanglose Erklärung finden diese Abweichungen in der Heterogenität des Nebels. Es ist nämlich zu berücksichtigen, daß obige Formeln *streng* nur für den Grenzfall des homogenen Mediums gelten; dadurch aber, daß die Nebeltröpfchen einen gewissen Abstand voneinander haben, ist der Entstehung, insbesondere jedoch der Ausdehnung des Intensitätsmaximums ein gewisser Spielraum gegeben, der proportional dem Abstände der Tropfen ist. Da dieser im Durchschnitt gleich $1/N^{1/2}$ ist, die Erscheinungen im reflektierten Lichte aber bereits schon bei ca. $d = 5$ nahezu ihre maximale Helligkeit annehmen, so ist die *Minimalwinkelgrenze*, zwischen welcher noch durch keine Tropfen verdeckte Strahlen in das an der Oberfläche des Nebels sich befindende Auge des Beobachters gelangen können, gegeben durch $\sin \varphi = a/l = \frac{N^{1/2} \pi r^2}{5}$, ein Wert, der leicht die Größenordnung eines Grades annehmen kann. Der Erfolg wird nun der sein, daß die *reflektierten* Beugungsringe verblassen, das Intensitätsmaximum aber an Ausdehnung zunimmt, ev. noch von einer rötlichen Aureole umgeben ist. Sieht man sich daraufhin die experimentellen Messungen der Glorie an, so muß es sofort auffallen, daß z. B. von den neun vergleichbaren Werten, die Pernter¹⁾ gibt, vier Messungen richtige Werte ergeben, wenn die Ausdehnung des Intensitätsmaximums in Abzug gebracht wird (d. h. ohne diese Korrektur ist der Tropfenradius aus dem zweiten Ring etwas zu *groß*). Die fünf anderen Messungen jedoch zeigen merkwürdig kleine „erste“ Ringe, die die Werte aus den übrigen Ringen durchweg um ca. 40 Prozent zu *klein* erscheinen lassen und zwar sinken die Werte noch mit wachsender Ordnungszahl der Ringe! Es ist deshalb einleuchtend, daß hier die Numerierung der Ringe falsch ist und der „erste“ Ring in Wirklichkeit die Ausdehnung des Intensitätsmaximums bedeutet. Darauf hin deutet ferner die Bemerkung Pernters, daß der „zweite“ Ring stets am genauesten meßbar war, während dies, wie auch

1) J. Pernter, Meteorologische Optik. S. 474.

bei allen andern Beugungserscheinungen beobachtet, beim helleren ersten Ring zu erwarten ist.¹⁾ Rechnet man nun unter Berücksichtigung der Ausdehnung der Lichtquelle die Ringe in diesem Sinne aus, so erhält man tatsächlich Übereinstimmung in den Werten. Auch die anderen Beobachtungen, z. B. die photographische Aufnahme von Wegner²⁾, sind in diesem Sinne auszuwerten und liefern dann gute Übereinstimmung. Somit ist die Ursache für die Abweichung bei der Glorie die falsche Numerierung der Ringe und die Ausdehnung des Intensitätsmaximums und *nicht* etwa eine Ungültigkeit der Beugungsformel.

Dies möge für die Theorie der Glorie genügen. Zu bemerken wäre nur noch, daß bei kleinen Tropfen, wo infolge von Interferenz von gebeugtem, gebrochenem und reflektiertem Lichte andere eigenartige Farbenerscheinungen auftreten, in beiden Fällen des durchgehenden Lichtes und der Glorie andere Beugungsformeln zu benutzen sind, welche ich in einer früheren Arbeit³⁾ bereits untersucht habe.

Im großen und ganzen dürften hiermit die Erscheinungen, die sich aus der Streuung des Lichtes in trüben Medien großer Teilchen ergeben, erschöpft sein. Einzelheiten lassen sich noch leicht aus den angegebenen Formeln ableiten. Nur auf die Frage der Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes, bei deren Lösung obige Formeln berücksichtigt werden müßten, möchte ich noch hinweisen. Aus der Möglichkeit eines Intensitätsmaximums und dem Beispiele der Glorie ergibt sich die Tatsache, daß für *diffus reflektierende* Substanzen das Lambertsche Gesetz schwer realisiert werden kann.⁴⁾ Viel leichter ist das der Fall für *diffus durchscheinende* Körper, wie es das Beispiel einer gleichmäßigen Wolkendecke, deren Dichte größer als 17 ist [Gl. (4) S. 260], zeigt. Auch einige astronomische Fragen könnten im Anschluß an die obigen Formeln noch behandelt werden, während für die Lichtstreuung durch kolloidale

1) Auch der Umstand, daß eine fünffache Glorie beobachtet wird, während dies bei den Kränzen nicht der Fall ist, spricht dafür.

2) A. Wegner, Jahrb. d. Deutschen Luftfahrerverbandes 1911.

3) R. Mecke, Ann. d. Phys. 61. S. 471—500. 1920; 62. S. 623 bis 648. 1920.

4) Vgl. H. Seeliger, Münch. Ber. 18. S. 227. 1888.

Lösungen mehr die Rayleighsche Theorie in Betracht kommt. Die Anwendung aber der in dieser Arbeit gemachten Überlegungen auf das kurzwellige Gebiet der Röntgen- und γ -Strahlen gedenke ich in einer weiteren Arbeit folgen zu lassen.

Zusammenfassung.

Im Gegensatz zu der Rayleighschen Theorie der Lichtstreuung in trüben Medien, bei welcher die Teilchen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes angenommen werden müssen¹⁾, untersuchte ich die Streuung bei großen Teilchen, die noch den makroskopischen Gesetzen der Optik unterworfen waren. Hierbei mußte dann auch auf die beiden möglichen Fälle einer Streuung durch Reflexion und Brechung und einer durch Beugung Rücksicht genommen werden, während der der Absorption nur kurz erwähnt werden brauchte. Zur Beurteilung der Sichtbarkeit der einzelnen Erscheinungen, z. B. einer Lichtquelle, wurde ferner noch die relative Helligkeit, der Kontrast, zu Hilfe genommen.

Die so erhaltenen Formeln, angewendet auf den zumeist vorliegenden Fall des (homogenen) Nebels, brachten nun die Lösung einiger noch ungeklärter Fragen der optischen Meteorologie. Insbesondere konnte dadurch eine Theorie der Beugungserscheinungen von *räumlich* unregelmäßig verteilten Beugungsschirmen und daran anschließend eine Theorie der Glorie gegeben werden.

Schließlich wurde noch auf die Frage der Gültigkeit des Lambertischen Gesetzes für diffus reflektierende und durchscheinende Körper hingewiesen.

Bonn a. Rh., Physikal. Institut der Univers., März 1921.

1) Ferner müssen die Abstände der Teilchen voneinander klein sein und ihre Brechungsexponenten wenig von dem der Umgebung verschieden. Das Rayleighsche trübe Medium ist also *homogener*, als das hier angenommene.

**6. Zur Theorie der Messungen mittels
ungedämpfter elektrischer Schwingungen an zwei
magnetisch gekoppelten Kreisen;
von Heinrich Pauli.**

(Mitteilung aus dem Telegraphentechnischen Reichsamt.)

Inhalt: I. Die Theorie der ungedämpften Schwingung. — II. Die praktische Anwendung der gefundenen Beziehungen. — III. Vereinfachung der Beziehungen durch Näherungen.

I. Die Theorie der ungedämpften Schwingung.

a) Ansatz einer ungedämpften Schwingung in einem Kreise.

Das Auftreten einer ungedämpften Eigenschwingung in einem Schwingungskreise läßt sich mathematisch folgendermaßen fassen: der Kreis bestehe aus Kapazität C , Selbstinduktion L und dem Widerstand R^+ , der alle Energieverluste umfassen soll, und es sei i die Stromstärke zur Zeit t . Ohne Erregung gilt das Spannungsgleichgewicht:

$$(1) \quad L \frac{di}{dt} + R^+ i + \frac{1}{C} \int i dt = 0.$$

Eine sinusförmige ungedämpfte Schwingung von der Frequenz ω oder, mathematisch ausgedrückt, ein Integral von der Form $i = J e^{j\omega t}$ (wo $j = \sqrt{-1}$) wird nur dann möglich, wenn noch ein Glied hinzukommt, das R^+ aufhebt. Man muß daher in den Kreis noch einen „negativen Widerstand“ R^- einschalten, z. B. einen Lichtbogen, oder mit Hilfe eines trägheitslosen Relais eine Selbsterregungsschaltung vornehmen, die die gleiche Wirkung hat. Unter der Voraussetzung, daß dadurch nicht zugleich noch ein imaginäres Glied hereingebracht wird, bildet sich dann die ideale (dämpfungsfreie) Eigenfrequenz $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$

aus. Diese Voraussetzung heißt physikalisch, daß zwischen Strom und Spannung am negativen Widerstand keine Phasenverschiebung besteht — andernfalls würde die Frequenz von der Erregungsweise abhängig. Da außerdem R^- konstant sein

soll, so muß die Stromspannungskurve des Schwingungserzeugers eine „geradlinig fallende Charakteristik“ sein — eine gekrümmte hätte Oberschwingungen zur Folge.

Der Lichtbogen genügt beiden Bedingungen nicht hinreichend; mit Elektronenröhren kann man sie aber weitgehend erfüllen (Möller ⁽²⁾). Daher dürfen und sollen diese Voraussetzungen im folgenden gefordert werden. Dann gilt der Satz: Die „phasenreine“ *Selbsterregung ungedämpfter Sinusschwingungen in einem schwingungsfähigen Gebilde wird zweckmäßig durch einen reellen negativen Widerstand in Rechnung gesetzt, der alle mit ihm in Reihe liegenden Verlustwiderstände aufhebt.*

b) Eine ungedämpfte Schwingung in gekoppelten Kreisen.

In gekoppelten Systemen kommt die Rückwirkung der Widerstände in den angekoppelten Kreisen zu dem Widerstand R_1^+ des erregten Kreises hinzu, so daß $|R_1^-| > R_1^+$ sein muß. Setzt man dann $R_1^+ + R_1^- = R_1$, so unterscheidet sich der Ansatz für die ungedämpfte Erregung formell nicht mehr von dem für freie Schwingungen. F. Kiebitz hat in diesen Annalen ⁽¹²⁾ „die vollständige Lösung der Differentialgleichungen zweier magnetisch gekoppelter, konstant gedämpfter elektrischer Schwingungskreise“ gegeben. Darin werden im vierten Abschnitt „zwei nicht abgestimmte, ungedämpfte Schwingungskreise“ als widerstandslose Kreise behandelt und gefunden, daß in diesen zwei ungedämpfte Schwingungen gleichzeitig möglich sein müßten. Dieser „ideale Fall“ darf nicht verwechselt werden mit dem vorliegenden Fall der Unterhaltung einer ungedämpften Schwingung in gekoppelten Kreisen. Es soll nun gezeigt werden, wie auch die Theorie dieser Schwingung aus der von Kiebitz gegebenen allgemeinen Lösung hervorgeht.

In beiden Kreisen überlagern sich im allgemeinen Fall ⁽³⁾ zwei Schwingungen von konstanter Frequenz ω und Dämpfung ρ , für die Kiebitz in Formel IIIb und IIIc Ausdrücke angibt ⁽¹²⁾. Wenn nun der erste von beiden Kreisen in der oben erörterten Weise durch einen negativen Widerstand erregt wird, dann gelten wiederum die Kiebitzschen Lösungen, nur ist der Gang der Rechnung jetzt umgekehrt: während dort aus „konstant gedämpften Kreisen“ ($W_1 = \text{const}$, $W_2 = \text{const}$) die dadurch bedingten Frequenzen und Dämpfungen berechnet werden,

halten wir eine Dämpfung gleich Null und berechnen den hierfür nötigen Primärwiderstand R_1 .*)

Die Bedingung dafür, daß eine Dämpfung Null bleibt, ersieht man am besten aus der dortigen Gl. (z'); sie lautet $z = c$ oder durch Einsetzen in (IV):

$$(IVu) \quad b^2 - bcd + ad^2 = 0.$$

Diese Bedingung ist für R_1 vom 3. Grade, d. h. es gibt entweder drei oder immer mindestens einen negativen Widerstand, der eine ungedämpfte Schwingung in den gekoppelten Kreisen zu unterhalten imstande ist. Die ungedämpfte Schwingung folgt zu

$$(IIIu) \quad 2\omega_2^2 = c - \sqrt{c^2 - 4a},$$

die andere zu

$$(IIIg) \quad 2\omega_1^2 = c + \sqrt{c^2 - 4a} - 2d^2$$

mit der Dämpfung $\varrho_1 = d$.

Die zweite Schwingung wird nur im Falle $d = 0$ ebenfalls ungedämpft; gleichzeitig wird nach (IVu) dann auch $b = 0$ und nach Definition $\omega_1 = \omega_2$, d. h. im Fall der Abstimmung beider Kreise sind beide Kopplungswellen ungedämpft schwingungsfähig. Wenn trotzdem nur eine auftritt, so liegt das an den Eigenschaften des Schwingungserzeugers.

Diese Ergebnisse stimmen vollständig mit den inzwischen von K. Heegner⁽²⁵⁾ veröffentlichten überein; somit kann bezüglich der Diskussion der erhaltenen Formeln auf jene Arbeit verwiesen werden. Die dort nicht angegebenen Amplituden und Phasen lassen sich wiederum aus den von Kiebitz gegebenen allgemeinen Formeln entnehmen; übersichtlicher ist jedoch folgender Weg.

Aus den bisherigen Erörterungen folgt, daß nach hinreichend langer Zeit die gedämpfte Schwingung als abgeklungen gelten kann und die ungedämpfte allein übrig geblieben ist. Dann sind die Ströme in beiden Kreisen von der einfachen Form $i = J \cos(\omega t + \varphi)$ und es wird möglich, folgende vereinfachte

*) Z. B. läßt sich jetzt die Frage beantworten, in welcher Weise die in denselben Kreisen mit Funken oder Lichtbogen erregten Schwingungen miteinander verwandt sind⁽¹⁷⁾.

Ableitung der Theorie der ungedämpften Schwingung in gekoppelten Kreisen zu geben:

c) Vereinfachte Ableitung der Theorie.

Der Spannungsansatz für zwei magnetisch gekoppelte Kreise lautet bekanntlich (?), wenn M die Gegeninduktion ist:

$$(2) \quad L_1 \frac{di_1}{dt} + R_1 i_1 + \frac{1}{C_1} \int i_1 dt = M \frac{di_2}{dt},$$

$$(3) \quad L_2 \frac{di_2}{dt} + R_2 i_2 + \frac{1}{C_2} \int i_2 dt = M \frac{di_1}{dt}.$$

Hierin setzen wir (4) $R_1 = R_1^+ + R_1^-$ und fragen, bei welchem R_1^- eine Lösung

$$(5) \quad i_1 = J_1 \cos \omega t, \quad i_2 = J_2 \cos(\omega t + \varphi)$$

möglich ist. Durch Einsetzen folgt

$$(6) \quad -R_1 J_1 = \omega M J_2 \sin \varphi,$$

$$(7) \quad +R_2 J_2 = \omega M J_1 \sin \varphi,$$

$$(8) \quad \left(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1} \right) J_1 = \omega M J_2 \cos \varphi,$$

$$(9) \quad \left(\omega L_2 - \frac{1}{\omega C_2} \right) J_2 = \omega M J_1 \cos \varphi.$$

Diese vier Gleichungen genügen, um die vier Unbekannten: das den negativen Widerstand enthaltende R_1 , die entstehende Frequenz ω , das entstehende Amplitudenverhältnis J_2/J_1 und die Phasenverschiebung φ zu berechnen. Gewissermaßen als Probe sei angeführt, daß aus (6) und (7) gefolgert werden kann:

$$(10) \quad R_1 J_1^2 + R_2 J_2^2 = 0 \quad \text{oder} \quad R_1^+ J_1^2 + R_2 J_2^2 = -R_1^- J_1^2,$$

d. h. zur ungedämpften Erregung zweier gekoppelter Kreise ist so viel „negativer Widerstand“ erforderlich, daß die dadurch aufgewandte Leistung die in den positiven Widerständen beider Kreise verbrauchten Leistungen deckt. Dies ist die Energiebilanz.

Zugleich geht hieraus hervor, daß R_1 stets negativ sein muß.

II. Praktische Anwendung der gefundenen Beziehungen.

a) Über die Messung der vorkommenden Größen.

Die gewonnenen Beziehungen gestatten, jede beliebige Aufgabe anzugreifen. Für die Technik ist das Problem der

ungedämpft schwingenden gekoppelten Kreise von Bedeutung bei der Konstruktion eines Zwischenkreissenders, und es ist in diesem Sinne von Möller⁽²²⁾, Harms⁽²³⁾ und Heegner⁽²⁵⁾ behandelt worden. Für die Physik sind nicht nur die Erscheinungen als solche, sondern vor allem ihre Anwendung bei elektrischen Messungen von Interesse^(1, 4). Indem nun für die Erörterung von Meßverfahren eine Übersicht über die Vorgänge unerläßlich ist, sollen im folgenden die Erscheinungen möglichst übersichtlich beschrieben werden.

Zunächst ist Klarheit darüber erforderlich, wie weit wir überhaupt imstande sind, die Vorgänge messend zu verfolgen. *Kapazitäten* und *Selbstinduktionen* kann man berechnen oder mit berechneten Normalstücken in einer Brückenschaltung vergleichen. Damit ist auch die Messung von *Frequenzen* $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$

sichergestellt; das bekannte Resonanzverfahren zum Vergleich zweier Frequenzen wird aus dieser Theorie begründet werden. Kleine *Gegeninduktionen* neben großen Selbstinduktionen lassen sich aber in der Brücke schlecht messen. Und die Messung des *Gesamtwiderstands* eines schwingungsfähigen Gebildes wird durch die Hautwirkung und oft auch durch nichtstationäre Stromverteilung erschwert. Von den entstehenden Größen sind die *Effektivstromstärken* mit bekannten Mitteln gut meßbar, ebenso die *entstehende Frequenz*. Der *negative Widerstand* R_1^- ist zwar an sich unter den hier geforderten Voraussetzungen durch eine Gleichstromeichung zu ermitteln, aber da er nur zusammen mit R_1^+ als R_1 auftritt, so ist letztere Größe nicht durch einfache Messung zu ermitteln. Auch für die *Phasenverschiebung* φ sind geeignete Meßverfahren noch nicht bekannt.

Diese Übersicht zeigt, daß es nicht einfach ist, die hier entwickelte Theorie experimentell zu prüfen; aber sie eröffnet eine sehr wichtige Möglichkeit: *Sind in gekoppelten Kreisen weder die Gegeninduktion noch die Widerstände bekannt, so lassen sich diese mittels der theoretischen Beziehungen durch Messung der entstehenden Amplituden und Frequenzen berechnen.*

b) Einführung neuer Rechengrößen.

Betrachtet man die Theorie unter dem eben entwickelten Gesichtspunkt der Messungen, so können zunächst R_1 und φ

als unbeachtet eliminiert werden. Wir erhalten als erste Gleichung, wenn die „Eigenfrequenz“ des ersten Kreises als $\frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}} = \omega_1$ und die des zweiten als $\frac{1}{\sqrt{L_2 C_2}} = \omega_2$ bezeichnet werden,

$$(11) \quad \frac{1 - \frac{\omega_1^2}{\omega^2}}{1 - \frac{\omega_2^2}{\omega^2}} = \frac{L_2 J_2^2}{L_1 J_1^2}$$

und als zweite bleibt

$$(12) \quad \frac{M^2}{L_1 L_2} = \left(1 - \frac{\omega_1^2}{\omega^2}\right) \left(1 - \frac{\omega_2^2}{\omega^2}\right) + \frac{L_2 J_2^2}{L_1 J_1^2} \cdot \frac{R_2^2}{\omega^2 L_2^2}.$$

Diese Gleichungen stellen die beiden entstehenden Größen ω und J_2/J_1 in ihrer Abhängigkeit von den sechs Grundgrößen L_1, C_1, L_2, C_2, R_2 und M dar; aber es fällt sofort auf, daß nur mehr fünf Ausdrücke überhaupt vorkommen. Nämlich es ist $\frac{M}{\sqrt{L_1 L_2}} = k$ der bekannte Kopplungskoeffizient, $\frac{L_2 J_2^2}{L_1 J_1^2} = y^2$ ein Maß für das Amplitudenverhältnis, $\frac{R_2}{\omega L_2}$ ist dem bekannten logarithmischen Dämpfungsdekrement $\delta = \frac{\pi R}{\omega L}$ proportional, und wenn man das entstehende ω von den Grundgrößen absondert, dann ist $\frac{\omega_1^2}{\omega^2} = z$ ein Maß der entstehenden Frequenz, $\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} = x$ ein Maß der vorliegenden „Verstimmung“ und $\frac{R_2}{\omega_1 L_2} = d$ ein Maß der sekundären Dämpfung. Die beiden Gl. (11) und (12) lauten dann:

$$(11) \quad y^2 = \frac{1 - z}{1 - xz} \quad \text{oder} \quad z = \frac{1 - y^2}{1 - x y^2}$$

und

$$(12) \quad k^2 = (1 - z)(1 - xz) + y^2 z d^2.$$

Dieses Ergebnis heißt in Worten: *Die in zwei gekoppelten Kreisen bei phasenreiner Unterhaltung der ungedämpften Schwingung entstehenden Frequenz- und Amplitudenverhältnisse (z, y) hängen nur von drei Eigenschaften der beiden Kreise, ihrer Verstimmung, Kopplung und der Sekundärdämpfung (x, k, d) ab.* Weiter besagt Gl. (11), daß das entstehende Amplitudenverhältnis, das Frequenzverhältnis und die Verstimmung ohne Rücksicht auf Kopplung und Dämpfung voneinander abhängen; mit anderen

Worten, daß eine Frequenz- und eine Amplitudenmessung bei bekannter Verstimmung nebeneinander nichts Neues bringen, sondern sich nur bestätigen müssen. Es empfiehlt sich daher, die eine von der anderen auch in der Theorie zu trennen. Dann erhalten wir eine Frequenzgleichung, die z , und eine Amplitudengleichung, die y^2 in Abhängigkeit von x , k^2 und d^2 darstellen. Je nachdem hierin x , k oder d als unabhängige Veränderliche gewählt werden, lassen sich verschiedene Meßreihen vornehmen.

c) Theorie der Meßreihen (Resonanzkurven).

Bei Aufnahme einer Meßreihe nimmt man eine einzige der Grundgrößen, die dabei leicht meßbar ist, veränderlich unter Konstanthaltung der übrigen. Die Änderung einer Selbstinduktion empfiehlt sich nicht, da sie in Eigenfrequenz, Kopplung und Dämpfung eingeht. Veränderungen der Gegeninduktion oder des Widerstands im zweiten Kreise sind wohl ausführbar, aber sie sind gerade die gesuchten Größen. So bleibt die Variation einer der beiden Kapazitäten, die an einem geeichten Drehkondensator leicht ausführbar ist. Meist wird der sekundäre verändert, dann ist σ_1 konstant und σ_2 variabel. Die Verstimmung $x = \frac{L_1 C_1}{L_2 C_2}$ benützt man im allgemeinen um die Abstimmungslage $x = 1$ herum; sie kann nicht beliebig groß, wohl aber $= 0$ gemacht werden, wenn man den Sekundärkondensator kurzschließt (nach Kiebitz⁽¹³⁾).

1. Die Frequenzgleichung folgt aus Gl. (11) und (12) zu:

$$(13) \quad (1 - xz)^2 - k^2 \frac{1 - xz}{1 - z} + z d^2 = 0.$$

Der besondere Wert $z = 1$ ist nur bei Abstimmung $x = 1$ möglich und bedeutet

$$(13r) \quad \sigma_1 = \sigma_2 = \omega,$$

den Einklang der drei Frequenzen: die „Resonanz“. Nach seiner Abspaltung bleiben die Kopplungsfrequenzen bei Abstimmung:

$$(13d) \quad z = 1 - \frac{1}{2} d^2 \pm \sqrt{k^2 - d^2 + \frac{1}{4} d^4}.$$

Für $x = 0$ folgt:

$$(13k) \quad (1 - z)(1 + z d^2) = k^2.$$

Die nachfolgende Fig. 1 veranschaulicht fünf Frequenzkurven bei gleicher Dämpfung $d = 0,0447$ und den Kopplungen:

A.) $k = 0,2$; B.) $0,08$; C.) $0,0447$; D.) $0,0224$; E.) $0,00447$.
Als Abszissen sind die Verstimmungen von 0 bis 2,0 und als Ordinaten die z -Werte von 0,8 bis 1,2 stark vergrößert aufgetragen.

Frequenzkurven.

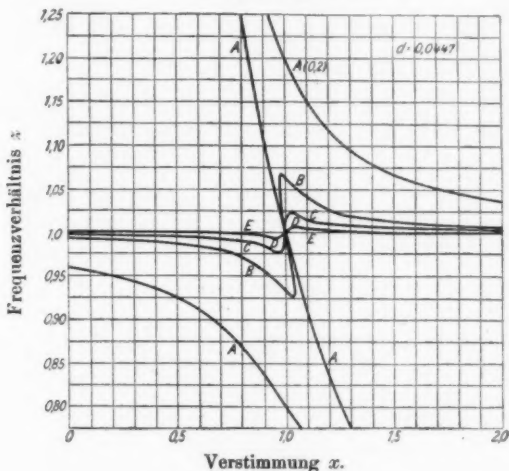


Fig. 1.

2. Die Amplitudengleichung wird auch Resonanzkurve des Stromeffektes ⁽¹⁾ für ungedämpfte Schwingungen genannt; Heegner behandelt eine Kurve des „induzierten Widerstands“, die unserer Amplitudenkurve proportional ist. Sie lautet:

$$(14) \quad \left\{ (1 - xy^2)^2 (1 - k^2) - (1 - xy^2)(1 + x - y^2 d^2)(1 - y^2) + x(1 - y^2)^2 = 0, \right.$$

bzw. nach Potenzen von y^2 geordnet:

$$(14') \quad \left\{ y^6 x d^2 - [x^2 k^2 + (1 + x) d^2] y^4 + [(1 - x)^2 + 2x k^2 + d^2] y^2 - k^2 = 0, \right.$$

oder nach x aufgelöst:

$$(14'') \quad \left\{ \begin{aligned} (1 - y^2 k^2) x &= 1 - k^2 + \frac{1}{2} y^2 d^2 (1 - y^2) \\ &\pm (1 - y^2) \sqrt{\frac{k^2}{y^2} - d^2 + \frac{1}{4} y^4 d^4}. \end{aligned} \right.$$

Zur Abstimmung $x = 1$ gehören drei Werte von y^2 :

$$(1 - y^2)^2 (k^2 - y^2 d^2) = 0$$

oder

$$(14d, r) \quad y^2 = 1, \quad y^2 = 1, \quad y^2 = \frac{k^2}{d^2}.$$

Davon gehört der letzte zur Resonanzlösung $z = 1$, wie durch Einsetzen in Gl. (11) ersichtlich ist, und die Doppellösung $y^2 = 1$ zu den beiden Kopplungsfrequenzen (47a). Für $x = 0$ folgt:

$$(14k) \quad 1 + d^2(1 - y^2) - \frac{k^2}{y^2} = 0.$$

In der Fig. 2 ist eine Resonanzkurvenschar dargestellt bei gleicher Dämpfung $d = 0,0447$ für die Kopplungen:

A.) $k = 0,9; 0,5; 0,2$; B.) $0,08$; C.) $0,0447$; D.) $0,0224$; E.) $0,00447$.

Als Ordinaten sind zum Zweck der Vergrößerung nicht die y^2 , sondern die y -Werte aufgetragen. Die Kurven nähern sich über $x = 2$ hinaus der x -Achse asymptotisch.

Amplitudenkurven.

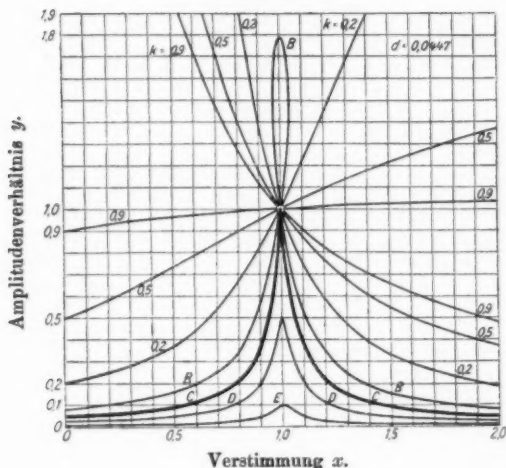


Fig. 2.

3. Eine Beziehung zwischen Frequenz- und Amplitudenverhältnis. Eliminiert man die Verstimmung aus Gl. (11) und (12), so bleibt

$$k^2 y^2 = (1 - z)^2 + y^4 z d^2$$

oder z als Funktion von y^2 bei konstantem k^2 und d^2 :

$$(15) \quad \begin{cases} z = 1 - \frac{1}{2} y^4 d^2 \pm \sqrt{y^2 k^2 - y^4 d^2 + \frac{1}{4} y^8 d^4} \\ \quad = 1 - \frac{1}{2} y^4 d^2 \pm y^2 \sqrt{\frac{k^2}{y^2} - d^2 + \frac{1}{4} y^4 d^4}. \end{cases}$$

Diese Gleichung zeigt deutlich die Verwandtschaft zwischen Verstimmung und Frequenzverhältnis.

4. *Die Beziehungen bei veränderlicher Primärkapazität.* Wenn statt des zweiten der erste Kreis verstimmt wird, lassen sich entsprechende Abkürzungen gebrauchen, indem o_2 die Stelle mit o_1 vertauscht. Es sei, unter Kennzeichnung der bisherigen Rechengrößen mit dem Zeiger 1, nunmehr gesetzt:

$$x_2 = \frac{o_1^2}{o_2^2} = \frac{1}{x_1}; \quad z_2 = \frac{o_2^2}{\omega^2}; \quad d_2 = \frac{R_2}{o_2 L_2}.$$

Das Amplitudenverhältnis und die Kopplung bleiben dabei dieselben. Dann lautet Gl. (11):

$$(11p) \quad y^2 = \frac{1 - x x}{1 - x} \quad \text{oder} \quad z = \frac{1 - y^2}{x - y^2},$$

während Gl. (12) unverändert bleibt.

Daraus folgt als Frequenzgleichung

$$(13p) \quad (1 - z)^2 - k^2 \frac{1 - z}{1 - x x} + z d^2 = 0$$

und als Amplitudengleichung

$$(14p) \quad \begin{cases} y^6 d^2 - [k^2 + (1 + x) d^2] y^4 + [(1 - x)^2 + 2 x k^2 + x d^2] y^2 \\ \quad - x^2 k^2 = 0 \end{cases}$$

oder

$$x \left(1 - \frac{k^2}{y^4} \right) = 1 - k^2 - \frac{1}{2} d^2 (1 - y^2) \pm (1 - y^2) \sqrt{\frac{k^2}{y^2} - d^2 + \frac{1}{4} d^4}.$$

Diese Gleichungen haben bei Abstimmung $x = 1$ notwendigerweise wieder dieselben Lösungen (13d, r) und (14d, r). Der Gl. (15) entspricht hier ein besonders einfacher Ausdruck:

$$(15p) \quad z = 1 - \frac{1}{2} d^2 \pm \sqrt{\frac{k^2}{y^2} - d^2 + \frac{1}{4} d^4}.$$

Die meisten in diesem Abschnitt entwickelten Beziehungen sind noch zu verwickelt, um ohne weiteres Anwendung finden zu können. Es soll daher untersucht werden, welche Vernachlässigungen bei Messungen vorgenommen werden dürfen.

III. Vereinfachung der Beziehungen durch Näherungen.

a) Zulässige Vernachlässigungen.

1. *Die Größenordnung der Dämpfung.* Auf Grund der Leistungsbilanz (10): $R_1 J_1^2 + R_1 J_1^2 + R_2 J_2^2 = 0$ würde eine Zunahme des Stromes J_2 gegenüber J_1 bei gegebenem R_2 eine beträchtliche Steigerung der aufgewandten Leistung erfordern. Hier kommt man bei den bekannten Schwingungserzeugern sehr bald an eine Grenze; Werte von J_2/J_1 , die groß gegen 1 wären, sind praktisch nicht mehr möglich. Dasselbe gilt dann auch von $y^2 = \frac{L_2 J_2^2}{L_1 J_1^2}$, solange $L_2 : L_1$ keinen extremen Wert annimmt, was im folgenden ausgeschlossen sei. Aus demselben Grunde darf der Widerstand R_2 nicht zu groß genommen werden; bei den heute verfügbaren Mitteln bleibt infolgedessen d^2 in der Regel klein gegen 1.

Unter dieser Voraussetzung liegt es nahe, in der Gl. (14) der Resonanzkurve das Dämpfungsglied d^2 , das mit dem niemals großen y^2 multipliziert nur ein einziges Mal neben einer 1 auftritt, 'gänzlich zu vernachlässigen. Dieser Fall, den schon Oberbeck⁽²⁾ und andere^(12, 23) behandelt haben, umfaßt aber erfahrungsgemäß nicht alle Erscheinungen. Hier ist ein genaueres Eingehen nötig.

2. *Die fünf Fälle des Verhältnisses von Kopplung zu Dämpfung.* Im Gegensatz zu Gl. (14) zeigt Gl. (14'), daß d^2 nur scheinbar neben 1, in Wirklichkeit neben $(1-x)^2$ und k^2 auftritt. Ersteres geht beim Durchgang durch die Abstimmungslage durch Null hindurch; demnach darf d^2 nur dann gänzlich vernachlässigt werden, wenn es auch neben k^2 verschwindet, sonst nur bei großer Verstimmung.

Ist hingegen k^2 ebenso wie d^2 klein gegen 1, dann müssen zwar beide berücksichtigt werden, aber zugleich können höhere Potenzen neben der 1 wegfallen. Mit Rücksicht auf die wichtigen Abstimmungslösungen $y^2 = 1$ bzw. $y^2 = \frac{k^2}{d^2}$ seien die Fälle $\frac{k^2}{d^2} \geq 1$ unterschieden.

Wenn schließlich die Kopplung k^2 so klein gegen die Dämpfung d^2 wird, daß auch das Resonanzamplitudenverhältnis $y^2 = \frac{k^2}{d^2}$ neben 1 verschwindet, so gibt dies zu weiteren Vernachlässigungen Anlaß.

Die Unterscheidung dieser Fälle ist praktisch längst üblich. Aber erst auf Grund dieser Untersuchung lassen sich folgende scharfe Definitionen geben: es liege vor

- | | |
|---------------------------|---------------------------------|
| A. feste Kopplung, | wenn $1 > k^2 \gg d^2$, |
| B. lose Kopplung, | wenn $1 \gg k^2 > d^2$, |
| C. kritische Kopplung, | wenn $1 \gg k^2 = d^2$, |
| D. lose Kopplung, | wenn $k^2 < d^2 \leq 1$, |
| E. äußerst lose Kopplung, | wenn $k^2 \leq d^2 \leq 1$ ist. |

(Bekanntlich bleibt k stets kleiner als 1.)

Für diese fünf Fälle lassen sich durch Einführung der angedeuteten Vernachlässigungen in die Gl. (13), (14) und (15) eine ganze Reihe von Näherungsgleichungen geben, die aber hier aus Mangel an Raum nicht entwickelt werden können. Sie sind weit besser als die strengen Beziehungen geeignet, eine Kurvendiskussion vorzunehmen, deren Ergebnis im folgenden kurz zusammengefaßt werden soll.

b) Beschreibung der physikalischen Vorgänge
bei kleiner Dämpfung.

A. Bei fester Kopplung, d. h. wenn $k^2 \gg d^2$ ist, sind bei beliebiger Verstimmung zwei*) verschiedene Amplituden- und Frequenzverhältnisse möglich (Figg. 1 A, 2, 3); welche von diesen beiden sich einstellen, zeigt die Rechnung nicht. Auf Grund der Eigenschaften der Schwingungserzeuger springt das kleinere Amplitudenverhältnis, das den geringeren Leistungsaufwand erfordert, an; eine Erhöhung der aufgewandten Leistung führt nicht auf die andere Frequenz, sondern wird in Oberschwingungen umgesetzt. Infolge der Vernachlässigung jeder Dämpfung gilt die Näherungsgleichung auch für die ungedämpfte begleitende gedämpfte Schwingung; zugleich gilt sie aus demselben Grunde auch für freie Ausgleichsvorgänge (Funkenschwingungen), so daß man sagen kann: von den beiden Kopplungswellen, die bei Funkenerregung gleichzeitig auftreten, ist hier eine ungedämpft, während die andere gedämpft geblieben ist (17. 23. 11).

*) Das mathematisch vorliegende dritte Amplitudenverhältnis ist physikalisch nicht darstellbar, weil es sehr groß gegen 1 ist.

Verändert man jetzt C_1 oder C_2 durch die Abstimmung $x = 1$ hindurch, so wäre es denkbar, daß im Abstimmungspunkt, wo beide Kopplungswellen gleichzeitig ungedämpft sind, die eine aufhörte und die andere einsetzte, weil sie jetzt das kleinere Amplitudenverhältnis bekommt. Dabei müßte aber

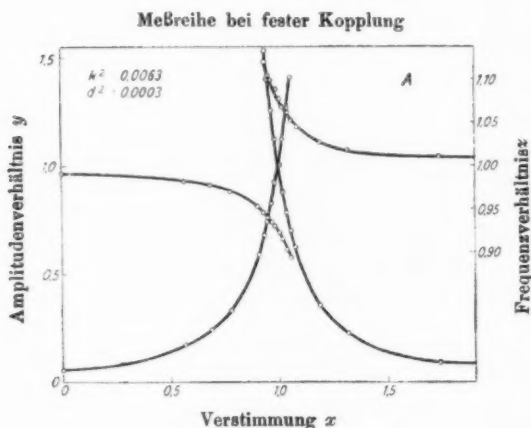


Fig. 3.

die Frequenz von (näherungsweise) $z = 1 + k$ nach $z = 1 - k$ springen, ebenso der Phasenwinkel φ um fast 180° ; solche Unstetigkeiten sind physikalisch unmöglich, vielmehr wird die einmal begonnene Kopplungswelle fortgesetzt, solange der Schwingungserzeuger die durch die zunehmende Sekundär-Amplitude geforderte Mehrleistung herzugeben vermag. Wollte die begleitende Schwingung, deren Dämpfung jetzt theoretisch negativ geworden ist, neben der ersten entstehen, so müßten Schwebungen auftreten, d. h. ein Pendeln von Energie zwischen beiden Kreisen; dieser Zustand wird jedoch von einem nur an den einen Kreis angeschalteten Schwingungserzeuger nicht unterhalten. Die Erscheinung ist in der Praxis unter dem Namen „Ziehen“ bekannt^(11, 22, 24).

B. Bei loser Kopplung kann zuerst $1 \gg k^2 > d^2$ sein. Dann schließen sich die beiden durch den Doppelpunkt $x = 1, y^2 = 1$

gehenden Resonanzkurvenäste zu einer Schleife (Fig. 2 B, 4 B), deren Scheitel physikalisch unerreichbar bleibt, weil die zunehmende Amplitude spätestens dort abreißen wird, wo ihre Zunahme unendlich wird. Von der Frequenzkurve (Fig. 1 B, 4 B) ist der rückläufige Teil nicht darstellbar.*)

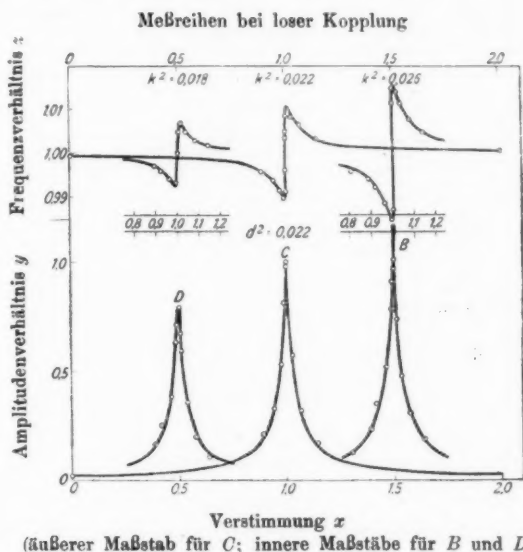


Fig. 4.

C. In dem *kritischen* Fall *loser Kopplung*, wo $1 \gg k^2 = d^2$ wird, hat die angenäherte Resonanzkurve eine Spitze in dem Punkt $x = 1$, $y^2 = 1$.)⁽²⁵⁾ (Fig. 1 C, 2 C, 4 C).

D. Wird im Bereich *loser Kopplung* $k^2 < d^2 \ll 1$, dann löst sich der Punkt $x = 1$, $y^2 = 1$ als isolierter aus dem Kurvenzug heraus und wird physikalisch unerreichbar. Die Kurve hat nun ein Maximum (Fig. 2 D, 4 D), das bei Vernachlässigung von d^2 neben 1 praktisch mit dem Resonanzwert

*) Bei veränderlichem Primärkreis behalten die Resonanzkurven in guter Näherung ihre Gestalt; der Verlauf der entstehenden Frequenz schmiegt sich dann statt der festen der veränderlichen Eigenfrequenz an.

$x = 1$, $y^2 = \frac{k^2}{d^2}$ zusammenfällt (²⁵). Die Frequenz geht bei Abstimmung durch die Resonanz $\omega = \omega_1 = \omega_2$ hindurch (Fig. 1 D, 4 D), der hier nicht näher berechnete Phasenwinkel φ geht dabei durch 90° .)

E. Der Fall *äußerst loser Kopplung*, gekennzeichnet durch $k^2 \ll d^2$, gleicht qualitativ dem vorigen (Fig. 2 E); quantitativ verschwindet dabei die Abweichung der Frequenz von $z = 1$ (Fig. 1 E). Resonanzkurven für diesen Fall sind vielfach veröffentlicht worden (^{6 10}); Meßreihen für die Fälle A. bis D. sind in den Figg. 3 u. 4 beigelegt.

Auf Grund dieser Kenntnis der Vorgänge und ihrer Gesetzmäßigkeiten lassen sich die bisher bekannten Meßverfahren auf ihre Genauigkeit prüfen und neue Verfahren ableiten. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.⁽²⁶⁾

Die Anregung und Förderung dieser Arbeit verdanke ich Herrn Professor Dr. Kiebitz.

^{*)} Vgl. die Anmerkung von voriger Seite.

Literatur.

1. V. Bjerknes, Wied. Ann. 55. S. 121. 1895.
2. A. Oberbeck, Wied. Ann. 55. S. 621. 1895.
3. M. Wien, Wied. Ann. 61. S. 151. 1897.
4. P. Drude, Ann. d. Phys. 15. S. 717. 1904.
5. R. v. Traubenberg u. Monasch, Phys. Ztschr. 8. S. 925. 1907.
10. C. Fischer, Ann. d. Phys. 28. S. 57. 1909.
11. C. Fischer, Ann. d. Phys. 32. S. 993. 1910.
12. F. Kiebitz, Ann. d. Phys. 40. S. 138. 1913;
Jahrb. d. drahtl. Tel. 8. S. 45. 1913.
13. F. Kiebitz, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 1240. 1913.
17. J. Zenneck, Lehrb. d. drahtl. Tel. 4. Aufl. S. 269. 1916.
22. H.G. Möller, Die Elektronenröhren, Samml. Vieweg. Heft 49. 1920.
23. F. Harms, Jahrb. d. drahtl. Tel. 15. S. 442. 1920.
24. W. Seitz, Jahrb. d. drahtl. Tel. 15. S. 460. 1920.
25. K. Heegner, Arch. f. Elektrot. 9. S. 127. 1920;
Diss. Jena 1920.
26. H. Pauli, Diss. Hamburg 1920/21;
Jahrb. d. drahtl. Tel. 17. Heft 5. 1921.

(Eingegangen 21. Januar 1921.)

